

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : GENIE DES PROCEDES

**Spécialité : Génie des procédés industriels**

**Par : M. RABAH AGGUINI**

**Thème**

**Modélisation d'un biosorbeur à contact différentiel par  
approche de la DTS**

Soutenu publiquement le 21 /06/2012, devant le jury composé de :

Mme A. BENMAILI	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme M. CHABANI	Maître de Conférence /A à l'USTHB	Directrice du mémoire
Mr M.BELMEDANI	Maître de Conférence /A à l'USTHB	Examinateur
Mme F.KAOUAH	Maître de Conférence /A à l'USTHB	Examinatrice
Mme S. NIBOU	Maître de Conférence /A à l'USTHB	Examinatrice

A mes parents, pour tout ce qu'il ont fait pour moi  
A mon frères et mes sœurs  
A ma femme  
A ma belle famille  
A mes ami(e) s  
A tous ceux qui me sont chers

## ***Remerciements***

En premier lieu, je remercie le bon dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie de la réaction chimique à la faculté de Génie Mécanique et génie des procédés sous la direction de ***M<sup>me</sup> M. CHABANI***.

Je tiens très sincèrement à la remercier pour m'avoir permis la réalisation de ce travail. Je suis entièrement reconnaissant des compétences, des bons conseils, des encouragements qu'elle m'a transmis tout au long de ce travail. Plus particulièrement, je la remercie pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse, son aide et son écoute permanente.

J'adresse mes remerciements à ***M<sup>me</sup> le professeur A. BENSMAILI***, de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance.

Mes remerciements vont également à ***M<sup>me</sup> F.KAOUAH***, maître de conférence à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail et de l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à monsieur ***M.BELMADANI***, maître de conférence à l'USTHB, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier également ***M<sup>me</sup> S. NIBOU***, maître de conférence à l'USTHB, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à mes collègues, mes amis et plus particulièrement toute l'équipe de recherche du laboratoire de génie de la réaction.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études. A mes parents, mon frère et mes sœurs pour leur soutien, leur aide, leur encouragement et leur sacrifice.

Je ***remercie chaleureusement*** ma femme qui m'a ***supporté, appuyé et encouragé fortement*** pendant les périodes les plus dures. Il me tient à coeur d'insister sur l'extrême importance de sa présence.

Finalement, j'aimerais souligner, par la même occasion, ma reconnaissance à toutes les personnes qui me sont chères.

## Résumé

L'objectif de ce travail est la valorisation d'un déchet végétal " pelure d'oignon" dans le traitement des eaux polluées par le chrome hexavalent.

L'analyse de la composition chimique de la pelure d'oignon a montré sa richesse en minéraux et nutriments ce qui confirme l'intérêt de son utilisation comme biosorbant pour l'élimination des métaux lourds. L'analyse spectroscopique infrarouge a permis l'identification des groupements fonctionnels tels que: les polysaccharides, les groupements carboxyliques, alcooliques, connus pour leur implication dans la sorption des polluants métalliques et donc la fixation du chrome hexavalent. En vue de rendre claire les mécanismes de fixation du métal, la composition chimique majoritaire a été établie par microanalyse électronique avant et après sorption.

La première partie est consacrée à l'étude en mode discontinu. Les effets des différents paramètres : Vitesse d'agitation, la masse du biosorbant, la concentration initiale en métal, la granulométrie, sont étudiés. Les résultats obtenus ont permis de constater qu'un rendement d'élimination de **99,58 %** peut être obtenu si la pelure d'oignon est traitée à froid par l'acide sulfurique. Les conditions opératoires de forte influence sur l'élimination du chrome VI, sont la **masse du biomatériau** et la **concentration initiale en métal**. L'approche des mécanismes par modélisation a montré que **les limitations diffusionnelles** ont un rôle mineur dans le contrôle cinétique. Cette approche est en très bon accord avec l'approche expérimentale où les résultats ont montré que la granulométrie et l'agitation n'ont pratiquement aucun effet sur la cinétique. Le processus d'élimination du chrome (IV) par la pelure d'oignon est contrôlé par les réactions de surfaces avec un ordre global de deux.

Les paramètres d'équilibre de la biosorption sont déterminés *via* une modélisation par l'application de plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que l'état d'équilibre est bien représenté par l'isotherme de Langmuir avec une capacité maximale de sorption de **17,43 mg/g**.

La seconde partie porte sur **la caractérisation** et **la modélisation de l'hydrodynamique** du biosorbent à lit fixe par **approche de la DTS** (distribution des temps de séjour moyen). Nous avons mis au point une installation expérimentale, fonctionnant en dynamique, comportant un lit fixe constitué de la pelure d'oignon. La méthode du traceur, employée, consiste à réaliser une injection échelon du traceur  $\text{CaCl}_2$  à l'entrée du biosorbent et de suivre son évolution à la sortie. L'effet de deux facteurs, à savoir **le débit d'alimentation** et **la hauteur du lit** sont suivis. Les différents paramètres tels: Le temps de percé, le temps de séjour moyen, la variance et le nombre de Peclet, sont calculés afin de déterminer le modèle d'écoulement le plus adapté à notre réacteur. La courbe de la DTS obtenue a permis une modélisation de l'hydrodynamique par le modèle d'écoulement piston couplé à une dispersion axiale. Le modèle choisi est en bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

**Mots clés :** *Biosorption, métaux lourds chrome (IV), déchet végétal, pelure d'oignon, lit fixe, écoulement, modélisation, distribution des temps de séjour (DTS).*

## Abstract

The objective of this study is the valorisation of the agricultural residue « *onion skin* » as biosorbent of hexavalent chromium in the polluted water treatment.

The analysis of the chemical composition of the onion skin showed the presence of minerals and an excessive consistency of nutrients which could favour the retention of heavy metals in aqueous solutions. The FTIR spectra of « *onion skin* » display a number of absorption peaks indicating the presence of different functional groups such as: polysaccharides, groupings carboxylic, alcoholic, known for their implication in the sorption of the metal pollutants. In order to make clear the mechanisms of fixing of metal, the majority of chemical composition was established by electronic microanalysis before and after sorption.

The first part is devoted to the study in discontinuous mode. Effects of the various parameters: Stirring velocity, the biosorbent mass, the initial concentration of metal, granulometry, were studied. The obtained results showed the rapidity of the process, a maximum *Cr VI* removal, **99, 58%** was observed with the biomaterial treated with *sulphuric acid*.

The operating conditions which have great influence on chromium VI removal are *biosorbent concentration* and *solution initial concentration*. The approach of the mechanisms by modeling showed that *the diffusion limitations* have a minor role in kinetic control. This approach is in very good agreement with the experimental approach where the results showed that granulometry and agitation do not have practically any effect on the kinetics. The process of chromium (IV) removal by the onion skin is controlled by the surface reactions with a pseudo second order.

*The equilibrium data* have been analysed and modelled in a wide range of initial chromium VI concentration. The application of several models of mono-solute, two and three parameters equilibrium isotherm has generally shown that, *Langmuir* model described the isotherm data with a high correlation. The maximum biosorption capacity of biosorbent was found as **17, 43 mg/g**.

The second part relates to *the characterization* and *the hydrodynamic modeling* of the fixed bed biosorbent by *residence time distribution (RTD) approach, using a tracer*. We developed an experimental installation, functioning in dynamics, comprising a fixed bed made up of the onion skin. The method of the tracer consists in carrying out an *injection level* of the tracer  $\text{CaCl}_2$  at the bottom of the biosorbent and following his evolution to the top. The effect of two factors, namely: *The feed rate* and *the bed height* was examined. Different parameters such as: *The breakthrough time, the average residence time, the variance* and the **Peclet number**, were calculated in order to determine the more adapted *model of flow* to our *system*. In light of the results, we concluded that the study is favored for the *greater rate* and *lower height* and the flow is similar to a dispersed plug flow. Inside the later the selected model is in good agreement with the experimental results.

**Key words:** *Biosorption, chromium (IV), vegetation waste, onion skin, fixed bed, flow, modeling, residence time distribution (RTD).*

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre III : Modélisation de l'écoulement à travers un filtre de sorption

<b>Figure III.1</b>	<i>Fonction <math>E(t)</math> dans un réacteur réel (Coker 2001)</i> .....	30
<b>Figure III.2</b>	<i>Distribution cumulative des temps de séjour (coker, 2001)</i> .....	31
<b>Figure III.3</b>	<i>DTS des réacteurs idéaux</i> .....	33
<b>Figure III.4</b>	<i>Cascade de réacteurs parfaitement agités ouverts</i> .....	34
<b>Figure III.5</b>	<i>écoulement piston dispersif</i> .....	35
<b>Figure III.6</b>	<i>Réponse à une injection échelon</i> .....	40

### Chapitre IV : Etude en discontinue

<b>Figure IV.1</b>	<i>Pelure d'oignon</i> .....	41
<b>Figure IV.2</b>	<i>Elimination du chrome hexavalent sur la pelure d'oignon brute</i> .....	42
<b>Figure IV.3</b>	<i>Spectre EDS de la pelure d'oignon à l'état brut</i> .....	44
<b>Figure IV.4</b>	<i>Spectre EDS de la pelure d'oignon à l'état traité</i> .....	44
<b>Figure IV.5</b>	<i>Spectre EDS de la pelure d'oignon après adsorption</i> .....	45
<b>Figure IV.6</b>	<i>Spectre Infrarouge de la pelure d'oignon à l'état brut</i> .....	46
<b>Figure IV.7</b>	<i>Spectre Infrarouge de la pelure d'oignon à l'état traité</i> .....	47
<b>Figure IV.8</b>	<i>Aspect de la surface de la pelure d'oignon à l'état brut</i> .....	49
<b>Figure IV.9</b>	<i>Aspect de la surface de la pelure d'oignon à l'état traité</i> .....	50
<b>Figure IV.10</b>	<i>Aspect de la surface de la pelure d'oignon après adsorption</i> .....	51
<b>Figure IV.11</b>	<i>Effet du temps de contact</i> .....	55
<b>Figure IV.12</b>	<i>Effet du diamètre des particules de l'adsorbant sur la cinétique de fixation du Chrome VI</i> .....	56
<b>Figure IV.13</b>	<i>Effet de la concentration initiale sur la capacité de fixation</i> .....	57
<b>Figure IV.14</b>	<i>Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du chrome VI</i> .....	58
<b>Figure IV.15</b>	<i>Evolution du rendement d'élimination en fonction de la masse de l'adsorbant</i> .....	59
<b>Figure IV.16</b>	<i>Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de fixation</i> .....	61
<b>Figure IV.17</b>	<i>Isotherme d'équilibre de l'adsorption du chrome VI par la pelure d'oignon</i> .....	62
<b>Figure IV.18</b>	<i>Isotherme expérimentale et simulée selon l'analyse graphique</i> .....	67

<b>Figure IV.19</b>	<i>Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre : Influence de la concentration</i>	79
<b>Figure IV.20</b>	<i>Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre : Influence de la taille</i>	80
<b>Figure IV.21</b>	<i>Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre : Influence de l'agitation</i>	81

## Chapitre V : Modélisation stochastique de l'écoulement à travers le filtre du biomatériau

<b>Figure V.1</b>	<i>Dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique</i>	87
<b>Figure V.2</b>	<i>Courbes de DTS relatives à l'effet du débit d'alimentation</i>	90
<b>Figure V.3</b>	<i>Courbes de DTS relatives à l'effet de la hauteur du lit</i>	92
<b>Figure V.4</b>	<i>Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de cascade de réacteurs pour divers débit : (a) 15,79 ; (b) 33,33 et (c) 50ml/min</i>	94
<b>Figure V.5</b>	<i>Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de cascade de réacteurs pour différentes hauteurs (a)5 ; (b)10 ; (c)15 ;(d)20 et (e)25 cm</i>	95
<b>Figure V.6</b>	<i>Mise en évidence de la dispersion axiale</i>	98
<b>Figure V.7</b>	<i>Mise en évidence de la dispersion radiale</i>	99

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre III : Modélisation de l'écoulement à travers un filtre de sorption

<b>Tableau III.1</b>	<i>Expression de la DTS et de la fonction de transfert des réacteurs idéaux.....</i>	33
<b>Tableau III.2</b>	<i>Conditions aux limites possibles à l'entrée et à la sortie d'un réacteur soumis à un écoulement en piston avec dispersion axiale.....</i>	37
<b>Tableau III.3</b>	<i>Fonction de transfert du modèle piston avec dispersion axiale, en fonction des conditions aux limites choisies.....</i>	38

### Chapitre IV : Etude en discontinue

<b>Tableau IV.1</b>	<i>caractéristiques physiques de l'adsorbant.....</i>	43
<b>Tableau IV.2</b>	<i>Composition chimique de la pelure d'oignon à l'état brut. ....</i>	43
<b>Tableau IV.3</b>	<i>composition chimique de la pelure d'oignon à l'état traité.....</i>	44
<b>Tableau IV.4</b>	<i>composition chimique de la pelure d'oignon après adsorption .....</i>	45
<b>Tableau IV.5</b>	<i>Identification des spectres IR de la pelure d'oignon à l'état brut.....</i>	47
<b>Tableau IV.6</b>	<i>Identification des spectres IR de la pelure d'oignon à l'état traité.....</i>	48
<b>Tableau IV.7</b>	<i>Effet de la granulométrie sur la cinétique et la capacité de fixation.....</i>	55
<b>Tableau IV.8</b>	<i>Effet de la concentration initiale sur la cinétique et la capacité de fixation .....</i>	57
<b>Tableau IV.9</b>	<i>Effet de la masse sur l'élimination du chrome hexavalent de la solution.....</i>	59
<b>Tableau IV.10</b>	<i>Effet de l'agitation sur la cinétique et la capacité de fixation du Cr VI.....</i>	60
<b>Tableau IV.11</b>	<i>Paramètres de l'isotherme de Freundlich.....</i>	63
<b>Tableau IV.12</b>	<i>Paramètres de l'isotherme de Langmuir.....</i>	64
<b>Tableau IV.13</b>	<i>Paramètres de l'isotherme d'équilibre de Dubinin-Radeshekevich.....</i>	65
<b>Tableau IV.14</b>	<i>Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson.....</i>	65
<b>Tableau IV.15</b>	<i>Paramètres de l'isotherme d'équilibre de Sips.....</i>	65
<b>Tableau IV.16</b>	<i>Analyse statistique.....</i>	66
<b>Tableau IV.17</b>	<i>Comparaison de la capacité d'adsorption à l'équilibre des différents biosorbants pour l'élimination du chrome hexavalent.....</i>	68
<b>Tableau IV.18</b>	<i>Les valeurs de <math>D_f</math> et <math>D_p</math> pour les différents paramètres .....</i>	72
<b>Tableau IV.19</b>	<i>Vérification du modèle de Weber-Morris avec les paramètres étudiés .....</i>	73

<b>Tableau IV.20</b>	<i>Vérification du Modèle d'Urano et Tachikawa.....</i>	74
<b>Tableau IV.21</b>	<i>Vérification du Modèle de Vermeulen .....</i>	75
<b>Tableau IV.22</b>	<i>Evaluation de l'importance du transfert de masse externe par application du modèle de Spahn et Schlünder.....</i>	76
<b>Tableau IV.23</b>	<i>Détermination de l'ordre de la réaction et l'importance du mécanisme chimique.....</i>	78

**Chapitre V : Modélisation stochastique de l'écoulement à travers le filtre du biomatériau**

<b>Tableau V.1</b>	<i>Les caractéristiques du milieu filtrant.....</i>	88
<b>Tableau V.2</b>	<i>Valeurs du nombre de Reynolds obtenus pour les différents débits.....</i>	89
<b>Tableau V.3</b>	<i>Tableau récapitulatif des paramètres de la DTS relatif à la variation du débit.....</i>	91
<b>Tableau V.4</b>	<i>Tableau récapitulatif des paramètres de la DTS relatif à l'influence de la hauteur du lit.....</i>	92
<b>Tableau V.5</b>	<i>Valeurs du nombre de Péclet et du coefficient de dispersion axiale.....</i>	97

Symbole	Grandeur	Unité de mesure
a	Surface spécifique de la particule	$m^{-1}$
b	Constante de Langmuir	L/g
Ce	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg/L
C <sub>0</sub>	Concentration initiale du chrome VI	mg/L
C	Concentration du soluté dans la solution au temps t	mg/L
CU	Coefficient d'uniformité	[-]
dp	Diamètre moyen des particules (m)	m
D	Coefficient de dispersion axiale	$L^2T^{-1}$
Dr	Coefficients de dispersion radiale	$L^2T^{-1}$
D <sub>eff</sub>	le diamètre effectif	$\mu m$
E	Energie d'activation	J/mol
E (t)	Fonction de distribution des temps de séjour	[-]
F(t)	Fonction de distribution des temps de séjour cumulée	[-]
K <sub>f</sub>	Constante expérimentale de l'isotherme de Freundlich	$(mg^{(1-1/n)} \cdot L^{1/n})/g$
k <sub>1</sub>	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre	$min^{-1}$
k <sub>2</sub>	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre	$g \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$
k	Coefficient de transfert de matière externe	m/s.
K <sub>i</sub>	Coefficient de la vitesse de diffusion intraparticulaire	$mg/g \cdot min^{0,5}$
m	Masse de l'adsorbant	g
N	Nombre de réacteurs parfaitement agités	[-]
n	Constante expérimentale de l'isotherme de Freundlich	[-]
Pe	Nombre de Péclet	[-]
q <sub>e</sub>	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre	mg/g
Q <sub>e</sub>	débit volumique d'entrée	$cm^3/s$
q <sub>ecal</sub>	Capacité d'adsorption calculée à l'équilibre	mg/g
q <sub>m</sub>	Capacité d'adsorption ultime	mg/g
q <sub>t</sub>	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant au temps t, (capacité de fixation)	mg/g
R	Rendement de l'élimination du chrome VI	%

R	Constante de gaz	J/mol K
$R_p$	Rayon de la particule adsorbante	mm
T	Température	°C
t	Temps	Min
$t_s$	Temps de séjour	min
$\bar{t}_s$	Le temps de séjour moyen	min
V	volume de la solution	cm <sup>3</sup>
$V_a$	Volume accessible du réacteur	ml
$V_R$	Volume du réacteur	ml
U	vitesse moyenne de l'écoulement	LT <sup>-1</sup>

### Lettres grecques

$\sigma$	L'épaisseur du film limite	cm
$\sigma^2$	La variance	min <sup>2</sup>
$\tau$	Temps de passage.	min
$\theta$	le temps réduit	[-]
$\rho_{app}$	la masse volumique apparente	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{réel}$	la masse volumique réelle	g/cm <sup>3</sup>
$\varepsilon$	la porosité	[-]
$\mu$	viscosité dynamique	Pa.s

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Partie I : Revue bibliographiques</b>	
<b>Chapitre I : Généralités sur le chrome</b>	
<b>I.1. Introduction</b> .....	4
<b>I.2. Pollution par le chrome</b> .....	4
<b>I.3. Procédés d'élimination du chrome (VI) en solution aqueuse</b> .....	6
<b>I.3.1. Procédés chimiques</b> .....	6
1. Précipitation des hydroxydes métalliques.....	6
2. La neutralisation.....	7
3. Techniques électrochimiques.....	7
4. Principaux avantages et inconvénient des procédés chimiques.....	7
<b>I.3.2. Procédés physico-chimiques</b> .....	8
<b>1. Les techniques membranaires</b> .....	8
a) Osmose inverse.....	8
b) Ultrafiltration.....	8
<b>2. L'échange d'ions</b> .....	9
<b>I.3.2. Les procédés biologiques</b> .....	10
<b>1. La biosorption</b> .....	10
<b>I.4. Revue sur l'adsorption des métaux lourds</b> .....	10
<b>Chapitre II : Equilibre et cinétique d'adsorption</b>	
<b>II.1. Isothermes d'équilibre</b> .....	13
<b>II.1.1. Introduction</b> .....	13
<b>II.1.2. Modélisation d'isothermes d'équilibre</b> .....	13
II.1.2.1. Isotherme de Freundlich 1906.....	13
II.1.2.2. Isotherme de Langmuir 1916.....	14
II.1.2.3. Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1965).....	17
II.1.2.5. Isotherme de Sips (1948).....	18
II.1.2.4. Isotherme de Redlich- Peterson (1958).....	18
<b>II.1.3. Conclusion</b> .....	19

<b>II.2. Aspect cinétique de la sorption</b> .....	20
II.2.1. Modélisation de la cinétique de sorption .....	20
II.2.2. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans le film autour de l'adsorbant.....	21
1) Modèle de Spahn et Schlünder (1975).....	22
II.2.3. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans l'adsorbant.....	23
1) Modèle d'Urano et Tachikawa (1991).....	24
2) Modèle de Weber et Morris (1963) .....	24
3) Modèle de Vermeulen (1953).....	25
II.2.4. Cinétique de fixation contrôlée par les réactions chimiques.....	25

### **Chapitre III : Modélisation de l'écoulement à travers un filtre de sorption**

<b>III.1. Introduction</b> .....	27
<b>III.2. Méthode mathématique</b> .....	27
<b>III.3. Méthode expérimentale</b> ... ..	27
<b>III.4. Méthode stochastique</b> .....	28
<b>III.5. Distribution des temps de séjour</b> .....	29
<b>III.5.1. Introduction</b> .....	29
<b>III.5.2. Fonctions de distribution</b> .....	29
1. Fonction de distribution des temps de séjour $E(t)$ .....	29
2. Fonction de distribution des temps de séjour cumulée $F(t)$ .....	31
<b>III.5.3. Moments de la distribution des temps de séjour</b> .....	31
<b>III.5.4. Modèles de la distribution des temps de séjour</b> .....	32
1. Réacteurs idéaux.....	32
2. Modèles d'écoulements simples.....	33
a) Modèle des mélanges en cascade .....	34
b) Ecoulement dispersif.....	35
<b>III.5.5. Détermination expérimentale de la DTS</b> .....	38
<b>III.5.5.1. Injection du traceur</b> .....	39
<b>III.6. Conclusion</b> .....	40

### **Partie II : Expérimentation, résultats et discussions**

<b>Chapitre IV</b>	<b>Etude en discontinue</b>
<b>IV.1. Matériels et méthodes</b> .....	41
<b>IV.1.1. Introduction</b> .....	41

<b>IV.1.2. Présentation de l'adsorbant</b> .....	41
<b>IV.1.3. Prétraitement de l'adsorbant</b> .....	41
IV.1.3.1. Prétraitement physique .....	41
IV.1.3.2. Prétraitement chimique .....	42
<b>IV.I.4. Caractérisation physico-chimique de la pelure d'oignon</b> .....	42
IV.I.4.1. Caractéristiques physique de l'adsorbant .....	43
IV.I.4.2. Granulométrie par tamisage.....	43
IV.I.4.3. Composition chimique.....	43
IV.I.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	45
IV.I.4.5. Analyse par le microscope à balayage électronique.....	48
<b>IV.I.5. Protocole analytique</b> .....	51
<b>IV.1.6.Obtention des cinétiques</b> .....	51
<b>IV.1.7. Obtention des isothermes d'équilibre</b> .....	52
<b>IV.1.8. Conclusion</b> .....	53
<b>IV.2. Etude paramétrique de l'adsorption</b>	
<b>IV.2.1. Introduction</b> .....	54
<b>IV.2.2. Résultats et discussion</b> .....	54
IV.2.2.1. Temps de contact.....	54
IV.2.2.2. Effet du diamètre .....	55
IV.2.2.3. Effet de la concentration Initiale en chrome VI .....	56
IV.2.2.4. Effet de la masse.....	58
IV.2.2.5. Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de fixation du polluant .....	60
IV.2.2.6. Conclusion .....	61
<b>IV.3. Etude de l'isotherme d'équilibre</b>	
<b>IV.3.1. Introduction</b> .....	62
<b>IV.3.2. Application des modèles d'équilibre</b> .....	62
IV.3.2.1. Vérification de l'isotherme de Freundlich.....	63
IV.3.2.2. Vérification de l'isotherme de Langmuir.....	63
IV.3.2.3. Vérification du Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	64
IV.3.2.4. Vérification de l'isotherme de Redlich – Petron.....	65
IV.3.2.5. Vérification de l'isotherme de Sips .....	65
<b>IV.3.3. Analyse statistique</b> .....	66
<b>IV.3.4. Analyse graphique</b> .....	67
<b>IV.3.5. Comparaison de la capacité d'adsorption du Cr (VI) des différents adsorbants</b> .....	68
<b>IV.3.6. Conclusion</b> .....	69

## **IV.4. Modélisation de la cinétique de sorption**

<b>IV.4.1. Introduction</b> .....	70
<b>IV.4.2. Théorie</b> .....	70
<b>IV.4.2.1. Etude du mécanisme physique</b> .....	70
<b>IV.4.2.1.1. Transfert de masse interne</b> .....	72
1. Modèle de Weber et Morris.....	73
2. Modèle d'Urano- Tachikawa.....	74
3. Modèle de Vermeulen.....	75
<b>IV.4.2.1.2. Transfert de masse externe</b> .....	76
<b>IV.4.3. Phénomènes surfaciques ou mécanisme chimique</b> .....	77
<b>IV.4.4. Conclusion</b> .....	82

## *Chapitre V : Modélisation stochastique de l'écoulement à travers le filtre du biomatériau*

<b>V.1. Introduction</b> .....	83
<b>V.2. Détermination des paramètres de la modélisation stochastique</b> .....	83
<b>V.3. Détermination des fonctions de la distribution des temps de séjour</b> .....	85
<b>V.4. Protocole expérimental</b> .....	86
<b>V.5. Résultats et discussion</b> .....	87
<b>V.5.1. Caractéristiques physiques du milieu filtrant</b> .....	87
<b>V.5.2. Caractéristiques hydrodynamiques du système</b> .....	88
<b>V.5.3. Détermination expérimentale de la DTS</b> .....	89
1. Influence du débit.....	90
2. Influence de la hauteur du lit d'adsorbant.....	91
<b>V.5.4. Détermination du modèle hydrodynamique de l'écoulement</b> .....	93
1. Modèle de cascade de réacteurs parfaitement agités.....	93
2. Modèle d'écoulement piston avec dispersion axial (écoulement dispersif).....	96
<b>V.6. Conclusion et recommandations</b> .....	99
<b>Conclusion générale</b> .....	101

### **Références bibliographiques**

### **Annexes**

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

### Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel : pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres et accessible à tout le monde, est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement.

Du fait de leurs *toxicités élevées*, les *métaux lourds* font actuellement l'objet de normes contraignantes qui vont devenir de plus en plus sévères. Cette contrainte intéresse de nombreux secteurs d'activités et le volume des effluents rejetés est important, il faut donc mettre au point des procédés d'épuration économiquement viables.

Aujourd'hui, en dépit des progrès incontestables dans le domaine de la dépollution chimique, on constate que *le chrome VI* reste encore très dispersé dans l'environnement et que les niveaux de contamination non négligeables sont mis en évidence dans les eaux, sol, et dans l'atmosphère.

Actuellement, l'élimination du chrome hexavalent contenu dans des rejets aqueux industriels s'effectue par plusieurs procédés de séparation tels que la précipitation et l'électrodéposition. Cependant, Ces *techniques*, bien qu'elles soient *efficaces*, *présentent* des *limitations sérieuses* : les *coûts excessifs* et la formation de *résidus toxiques*.

C'est pourquoi de nouvelles recherches sur les techniques d'élimination des métaux sont développées, afin de proposer d'autres remèdes à cette pollution. Parmi les nombreux procédés de traitement parfois connus pour leur coût prohibitif, *la biosorption*, sur biomasse végétale, est une technique reconnue comme très efficace dans le traitement des effluents chargés en métaux lourds, c'est un procédé émergent qui a suscité un intérêt particulier des chercheurs ces deux dernières décennies. C'est dans cet esprit que notre Laboratoire s'est fixé comme objectif de développer une technique de dépollution performante et respectueuse de l'environnement, en l'occurrence la sorption sur un *déchet végétal, la pelure d'oignon*.

Ce biomatériau présente l'avantage d'être *disponible, pas cher*, souvent peu ou mal valorisé et sa mise en œuvre ne demande pas *des moyens colossaux*.

## Introduction générale

Cette étude est subdivisée en deux parties :

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique qui comporte trois chapitres : Nous présentons dans le premier chapitre un bref aperçu sur la pollution par le **chrome VI**, l'origine de cette pollution, présence du chrome VI dans l'environnement, de façon à mieux cerner les effets toxiques de cet élément et la connaissance des moyens techniques de traitement des eaux polluées par le chrome VI ainsi une synthèse des travaux publiés antérieurement par de nombreux auteurs, traitant l'adsorption du chrome VI.

Le second chapitre porte sur les bases théoriques de l'adsorption, nous aborderons les différents modèles d'équilibres utilisés ainsi l'aspect cinétique de l'adsorption en présentant les différentes théories et les différents modèles qui gouvernent ce phénomène.

Enfin, Le troisième chapitre porte sur la Modélisation de l'écoulement à travers un filtre de sorption.

Dans la deuxième partie, qui constitue la partie expérimentale de cette étude, nous étudierons en premier lieu l'adsorption du chrome VI en mode discontinu. Les essais expérimentaux sont réalisés dans le but de connaître les conditions opératoires pouvant influencer la cinétique et l'équilibre de l'adsorption. Les paramètres testés sont : le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la granulométrie, la concentration initiale en chrome VI et la vitesse d'agitation. L'examen de l'effet de la granulométrie et de l'agitation sur la vitesse initiale apparente a permis d'identifier les mécanismes élémentaires de fixation et de donner une idée qualitative sur l'importance des mécanismes physiques. Les phénomènes mis en jeu à la surface de la pelure sont appréhendés, également, en appliquant des modèles simples proposés par la littérature aux mécanismes chimique et physique.

Les paramètres d'équilibres d'adsorption sont acquis *via* une modélisation, des modèles à deux et à trois paramètres sont appliqués.

En second lieu, la partie expérimentale se focalise sur une expérimentation en système dynamique, elle a pour but *une caractérisation hydrodynamique* et *une modélisation de l'écoulement à travers une couche de pelure d'oignon en lit fixe*. La méthode proposée est basée sur la détermination expérimentale de *la fonction DTS (distribution des temps de séjour)*, elle permet de diagnostiquer le fonctionnement du filtre, de la pelure d'oignon, et de

## Introduction générale

quantifier l'écart entre le *biosorbeur conçu* et *un biosorbeur idéal*. La comparaison quantitative est axée sur la mesure du *temps de séjour moyen*, du *temps de passage*, de la *variance* et une comparaison des DTS expérimentale et théorique. Cette étude a mis en évidence l'existence d'une dispersion, aux fortes hauteurs et faibles débits, qui se traduit inévitablement par la chute de l'efficacité de la sorption.

Enfin, ce travail s'achève par une conclusion générale permettant de faire la synthèse des principaux résultats obtenus, quelques perspectives et des annexes complètent le mémoire principal.

Partie 1 : Revue bibliographique

***Chapitre I : Pollution des eaux par le chrome VI***

## I.1. Introduction

La pollution des eaux par les métaux constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, indispensable à l'homme. En effet, de part leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits et se retrouvent à de nombreux niveaux, il semble donc assez difficile de s'en passer des métaux.

## I.2. Pollution par le chrome

Le chrome sous forme de minerai, se trouve associé au plomb, il fut découvert en 1765 par un géologue russe PALLAS. Il est très répandu dans l'univers, c'est un métal gris-blanc très résistant à l'usure. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe 6) et comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation, du Cr (0) la forme métallique jusqu'à Cr (VI). Cependant, seules les formes Cr (III) et Cr (VI) sont rencontrées à l'état dissous dans le milieu aquatique (*Baral et al, 2009*).

Le chrome pur, n'étant pas ductile et malléable, n'est pas utilisé directement. Cependant ses dérivés ont des applications très variées, particulièrement dans l'industrie de traitement de surfaces. Les principales applications industrielles des dérivés de chrome sont :

- Les matériaux réfractaires ;
- Les pigments utilisés pour la fabrication des peintures ;
- Les oxydants utilisés pour la dépoliarisation de piles électriques.

Les dérivés de chrome trouvent également des applications dans le tannage des cuirs et le mordantage des tissus (teintureries). Le bichromate d'ammonium est utilisé en photogravures et photographies artistiques.

Des composés de chrome sont aussi utilisés pour la fabrication du papier, de vêtements imperméables et pour durcir la surface des routes.

Enfin, le chrome est un catalyseur de certaines réactions chimiques.

Ce métal fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde, il est en 4<sup>ème</sup> rang en tonnage avec une production annuelle de plusieurs millions de tonnes. De ce fait, il est abondamment rejeté par l'industrie aussi bien dans l'atmosphère que dans les eaux continentales. Les rejets contenant du chrome proviennent majoritairement des secteurs industriels, et on peut distinguer:

- **Les eaux résiduaires industrielles** : les rejets d'effluents chromés sont répartis comme suit : le tannage du cuir (tanneries), l'industrie textile, la fabrication des teintures et de pigments peuvent également libérer le chrome (III) et le chrome (VI) dans les cours d'eau (Teintureries, Pigments).

Les secteurs de traitement de surfaces et les tanneries constituent les principales sources de pollution par le chrome. Il faut noter que dans l'industrie de traitement de surfaces, le chrome rejeté est souvent associé à d'autres métaux tels que : le cadmium, le nickel, le zinc et le cuivre.

- **Les eaux de ruissellements** : elles sont d'origines autoroutières et de retombées atmosphériques (poussières industrielles, transport). Les teneurs en métaux lourds dans les sols et les eaux de ruissellement sont fortement influencées par l'utilisation agricole des pesticides et d'engrais.
- **Les eaux résiduaires domestiques** : elles proviennent des produits d'utilisations ménagères (systèmes de chauffage, produits de cuir tanné, pigments et peintures.....).

Les rejets chromés peuvent également provenir :

- Des eaux de percolation des décharges contrôlées ;
- Des centres de recherches.

Le chrome lui-même n'est pas toxique, il constitue un des éléments essentiels nécessaires au bon fonctionnement du métabolisme des organismes végétaux et animaux. Ses dérivés, notamment les sels de chrome trivalent et surtout les sels de chrome hexavalent, sont des poisons pour les êtres vivants. Actuellement, il est bien connu que la forme réduite Cr (III) fait partie des éléments essentiels dans la nutrition animale et humaine et peut provoquer des problèmes au cœur des perturbations du métabolisme ; et que la forme oxydée Cr (VI) est

toxique et cancérigène à forte dose (*Saroj et al, 2007*). Le chrome Cr (VI) a diverses conséquences sur la santé (*Umesh et al, 2007*):

- il peut provoquer des réactions allergiques telles que des éruptions cutanées, des irritations nasales et des saignements de nez.
- Estomac dérangé et ulcère ;
- Problèmes respiratoires ;
- Dommages au foie et aux reins ;
- Altération du matériel génétique ;
- Cancer des poumons ;
- Anémie ;
- Mort.

Les limites définies dans les lignes directrices de la législation ont pour objet de protéger toute forme de vie aquatique contre le rejet de substance nocive contenue dans les effluents d'origine industrielle ou autres.

Il a été, donc nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. Les standards et normes imposés aux industries dont les effluents contiennent des métaux lourds sont de plus en plus exigeants. Les teneurs recommandées par *Environmental Protection Agency (EPA)* sont de **50 et 200 µg/L** pour l'eau potable et les eaux résiduaires (respectivement) (*Gulay et al, 2005*). Ce resserrement des limites est essentiellement attribuable à la progression continue de la production industrielle, et au développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds qui sont non biodégradables.

### **I.3. Procédés d'élimination du chrome (VI) en solution aqueuse**

#### **I.3.1. Procédés chimiques**

##### **1. Précipitation des hydroxydes métalliques**

Le chrome peut être éliminé de diverses façons plus ou moins efficaces. La méthode généralement utilisée (*Rapport SPE, 1990 ; M.M. Perieres, 1986*), reconnue par plusieurs

organismes environnementaux, consiste à réduire le chrome hexavalent en trivalent en milieu acide (pH=2) par un agent chimique réducteur (métabisulfite de sodium, sulfate ferreux,... etc.). Après réduction, la solution est neutralisée à l'aide d'une solution alcaline (hydroxyde de sodium ou oxyde de calcium) jusqu'à un pH égal à 8. A ce stade, le chrome précipite et la solution est clarifiée, ce qui forme des boues métalliques. Ces dernières sont ensuite séchées avant leur mise en décharge sur site étanche.

## 2. La neutralisation

La neutralisation est une méthode de dosage des acides et des bases. Elle a pour but de ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur (pH entre 7,5 et 8,5). De transformer les métaux lourds en composés insolubles sous formes hydroxydes ce qui permet leur élimination par décantation, par sédimentation ou par filtration (*Crini et al, 2007*).

## 3. Techniques électrochimiques

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. *L'électrodialyse* est l'un de ces procédés (*Crini et al, 2007*). Ce procédé utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique. Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparants les membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes, selon une structure de type presse, les ions capables de traverser les membranes cationiques sont arrêtés par les membranes anioniques et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même polarité augmente alors (concentrât) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât). Le type et la concentration des charges fixées sur la membrane déterminent sa perméabilité et la résistance, la polarité des électrodes est régulièrement inversée.

## 4. Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques

Le principal atout des procédés chimiques réside dans le faible coût de construction et d'entretien de la plupart des dispositifs. Cependant, l'approvisionnement de certaines de ces

installations en produits chimiques rend, beaucoup d'entre elles, difficilement accessibles aux pays en développement, de plus la plupart des procédés chimiques engendrent la formation de sous produits et de boues importantes.

D'autres méthodes peuvent être, également, utilisées pour la prévention contre la pollution par le chrome ( *Cardot, 1999*) on site :

- Les techniques membranaires (l'ultrafiltration et l'osmose inverse);
- L'adsorption y compris l'échange ionique.

### I.3.2. Procédés physico-chimiques

#### 1. Les techniques membranaires

##### a) L'osmose inverse

L'osmose inverse est une technique ancienne, principalement appliquée au dessalement d'eau de mer. Un dispositif d'osmose inverse est constitué par deux compartiments séparés par une membrane perméable uniquement à l'eau, contenant une solution concentrée d'une part et de l'eau pure ou une solution diluée d'une autre part. On applique à la solution une pression  $P$  supérieure à la pression osmotique  $\pi$  pour inverser le flux naturel de l'eau.

La pression osmotique  $\pi$  est approximativement proportionnelle à la différence de concentration entre les deux solutions, et le flux d'eau entre les deux compartiments varie en fonction de la différence  $P - \pi$ . Les pressions utilisées en osmose inverse sont généralement situées entre 20 et 80 bars (*Bruno, 1997*).

La technologie est considérée comme problématique avec un risque dans la sécurité du procédé à cause des pressions à exercer. Le colmatage des membranes relativement rapide par des matières en suspension et leur coût élevé, limite l'application d'une telle technologie qui ne requiert pourtant que de faibles frais de fonctionnement (*Hamane, 2005*).

##### b) L'ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) repose sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes.

La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm. Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées. L'UF fonctionne en mode tangential et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la perméation des fluides traités (de 1 à 5 bars environ). Une fois l'opération d'UF effectuée, avec des membranes au seuil de coupure adapté, un ou plusieurs composés de taille très proche sont séparés. Le retentât d'UF génère souvent des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe, mal définie ce qui décourage toute valorisation (*Valérie, 1999*).

L'utilisation de techniques membranaires comme l'osmose inverse ou l'ultrafiltration permet d'obtenir une concentration en métal résiduelle très faible mais nécessite un pré conditionnement de l'eau à traiter et pose des problèmes de régénération. De plus, ces techniques présentent les inconvénients suivants :

- Baisse de la perméabilité et modification de la sélectivité en cas de colmatage des membranes.
- Sélectivité entre les espèces chimiques « soluté » toujours inférieure à 100 %.
- Durée de vie limitée soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage (*Héctor , 2006*).

## 2. L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge positive ou négative contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émise par un solide. Ainsi, les métaux et les substances nocives, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions moins nocifs. Cette technique est utilisée généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution, son avantage majeur réside dans la possibilité de régénérer l'échangeur d'ions. Mais le coût élevé des solvants utilisés pour la régénération est dissuasif. Son adoption et son usage comme procédé de recyclage et de valorisation est gouvernée par plusieurs facteurs. D'abord, la possibilité d'obtenir des économies d'énergie importantes assure une part du succès. Les séparations à l'aide des résines échangeuses d'ions peuvent être réalisées à température

ambiante et par conséquent l'énergie de chauffe est économisée. Puis cette méthode ne nécessite pas l'intervention de réactifs chimiques comme des agents d'extraction qui sont des sources de pollution. L'échange ionique semble être le procédé le plus rentable sur les plans économique et technique (*Bae, 2002*).

### **I.3.2. Les procédés biologiques**

#### **1. La biosorption**

La biosorption correspond à l'utilisation de biosorbants biologiques (bactérie, champignons ou des algues) pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles, généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. En effet, de nombreux travaux de recherche, rapportés dans la littérature, tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux largement disponibles à faible coût, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques. Cependant, même si ce procédé ne produit pas d'effluents concentrés, il conduit à la formation de boues dont le traitement peut s'avérer délicat (*Crini et al, 2007*).

### **I.4. Revue sur l'adsorption des métaux lourds**

L'utilisation de la biosorption comme procédé d'élimination de métaux lourds des effluents aqueux est largement étudiée ces dernières années. En effet, Cette partie décrit les différentes études réalisées sur l'élimination des métaux lourds, plus particulièrement, le chrome (VI), par adsorption sur des supports de diverses origines.

*Garg et al, (2004)* ont observé dans une étude relative à l'adsorption du chrome sur trois types d'adsorbants : la sciure traitée par formaldéhyde, la sciure traitée avec l'acide sulfurique et les rejets d'industrie de bois de construction, un temps d'équilibre de 15min, 60min et 180min respectivement. Ils ont examiné l'influence des paramètres opératoires (concentration initiale, pH, masse de l'adsorbant). Le maximum d'adsorption est noté à  $\text{pH} = 3$ . L'adsorption suit une cinétique du premier ordre.

**Kobya et al (2005)** ont utilisé le charbon actif pour l'élimination de quelques métaux lourds des eaux tels que : Ni (II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Pb(II), Cr(III) et Cr (VI). Le charbon actif a été préparé à partir des noyaux d'abricot et traité dans une solution d'acide sulfurique à 200 °C pendant 24 h. Les résultats d'adsorption effectués en batch montrent que les capacités maximales d'adsorption sont obtenues pour un pH compris entre 1 et 2 pour les ions Cr (VI).

Les travaux menés par **Gulay et al (2005)**, sur l'adsorption des anions du chrome sur l'éthylènediamine, greffé (poly (glycidylmethacrylate -co-methylmethacrylate), ont montré que la capacité de fixation de ces anions est affectée par : la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et le pH. Les données expérimentales d'équilibre ont été ajustées à trois modèles : le modèle de Freundlich, Langmuir, et Langmuir – Freundlich. La cinétique de fixation des anions suit un ordre 2. Il a été remarqué que le modèle de Langmuir - Freundlich décrit assez correctement les résultats expérimentaux.

**Soner et al (2006)** ont étudié l'élimination du chrome (VI) sur un adsorbant obtenu après la carbonisation de la pulpe de Betterave avec l'acide sulfurique. Les résultats obtenus sont les suivants : La quantité maximale obtenue était de 80% après un temps de contact de 4h. L'équilibre est atteint après 6h. La vitesse d'adsorption suit une cinétique du second ordre. Les phénomènes surfaciques l'emportent sur les phénomènes diffusionnels.

**Suman et al (2006)** ont étudié l'effet de plusieurs paramètres pouvant influencer la capacité d'élimination du chrome (VI) sur deux types d'adsorbants à savoir, l'alumine activée (AA) et le charbon actif (CA). Les résultats obtenus sont les suivants : Pour l'alumine activée, la capacité d'adsorption diminue en augmentant la température de 25 à 50°C, ce qui indique que l'adsorption est exothermique. La quantité maximale adsorbée est obtenue à pH = 4. Pour le charbon actif, la quantité maximale fixée est atteinte à une température de 40°C et le pH optimum est de 2. Le pourcentage d'élimination du chrome (VI) augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant et diminue lorsque la concentration initiale passe de 10 à 100 mg/l pour une quantité fixe d'adsorbant.

**Emine et al (2006)** ont porté sur la sorption du chrome (VI) sur les résidus de transformation d'olive. Les expériences ont été conduites en batch et en colonne. Plusieurs

paramètres thermodynamiques tels que : l'enthalpie, l'entropie, l'énergie d'activation et l'enthalpie libre ont été évalués et ils ont conclu que le processus de sorption est spontané et endothermique.

Partie 1 : Revue bibliographique

***Chapitre II : Equilibre et cinétique d'adsorption***

## II.1. Isothermes d'équilibre

### II.1.1. Introduction

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption (*Chitour, 1992*). Nous développerons ci-après les équations les plus utilisées pour décrire les isothermes d'adsorption.

### II.1.2. Modélisation d'isothermes d'équilibre

La modélisation de l'équilibre d'un soluté en phase liquide et sur un matériau solide emprunte certaines relations utilisées dans l'étude de l'adsorption. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à une température constante, la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution (*Chitour, 1992*). L'équation générale s'écrit :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{v}{m} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

$C_e$  : Concentration finale de l'adsorbat (mg/L).

$v$  : Volume de la solution (L).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe  $q_e = f(C_e)$ .

Plusieurs isothermes établies de façons théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail pour reproduire les données expérimentales. L'isothermes de *Langmuir*, *Freundlich*, *Sips*...etc, sont employées. Les principes généraux sont rappelés ici, cependant la littérature fournit de nombreux renseignements complémentaires.

#### II.1.2.1. Isotherme de Freundlich (1906)

Le modèle décrit par Freundlich est peut être le plus largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Ici l'affinité (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec

Chapitre II : Equilibre et cinétique d'adsorption

l'augmentation de la saturation de la surface. L'équation de cette isotherme prend la forme suivante :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$K_f$  et  $n$  constantes caractéristiques du système adsorbant - adsorbé et déduites expérimentalement à une température donnée.

Certains auteurs attachent moins d'importance à ce modèle car il ne permet pas la mesure d'un maximum d'adsorption. Néanmoins, le coefficient de Freundlich  $K_f$  est un indicateur intéressant de la quantité adsorbée (Nozoozi et al, 2006).  $K_f$  peut être pris comme un indicateur de comparaison de différents matériaux. L'ajustement des paramètres  $K_f$  et  $n$  est rendu plus facile en écrivant l'équation (II.2) sous forme logarithmique.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.3})$$

L'équation (II.3) est celle d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ . La valeur de  $n$  décrit la nature de l'adsorption.

- Lorsque  $0 < n < 1$  l'adsorption est favorable
- Lorsque  $n=1$ , il y'aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide (Kaichouh et al, 2004).
- Lorsque  $n=0$  l'adsorption est irréversible (Qin et al, 2006).

Les constantes, déterminées en test batch, sont affectées par de nombreux facteurs comme les propriétés du matériau, le pH et la température de la solution.

L'isotherme de Freundlich a été largement utilisée pour décrire l'adsorption des métaux lourds sur différents types d'adsorbants (Mehmet et al, 2006).

### II.1.2.2. Isotherme de Langmuir (1916)

En partant des hypothèses suivantes:

- L'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre particules adsorbées).

Chapitre II : Equilibre et cinétique d'adsorption

➤ L'adsorption est monocouche.

La vitesse d'adsorption est une fonction du temps et s'annule au moment où l'équilibre dynamique (vitesses d'adsorption et désorption identiques) est atteint. Si l'on considère l'adsorption et la désorption comme des processus cinétiques élémentaires, l'évolution du taux de recouvrement  $\theta_t$  est donnée par l'expression suivante (*Chiron, 2003*):

$$\frac{d\theta_t}{dt} = K_{ads}(1 - \theta_t)NC_t - K_d N\theta_t \quad (II.4)$$

Avec :

N : Le nombre maximal de sites occupés par l'adsorbat

$K_{ads}$  : Constante d'adsorption ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

$K_d$  : Constante de désorption ( $\text{min}^{-1}$ )

$C_t$  : Concentration de l'adsorbat à l'instant  $t$  (mg/L)

$$\theta_t : \text{Taux de recouvrement défini par } \theta_t = \frac{q_t}{q_m} \quad (II.5)$$

A l'équilibre, on retrouve l'équation de l'isotherme de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (II.6)$$

$$b = \frac{K_{ads}}{K_d} \quad (II.7)$$

Avec :

$q_m$  : Capacité ultime d'adsorption (mg/g).

$b$  : Constante de Langmuir (L /mg) (constante relative à l'énergie d'activation).

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme  $bC_e$  peut être très inférieur à l'unité et il est alors négligeable. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide.

$$q_e = q_m b C_e \quad (II.8)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $bC_e$  devient largement supérieur à l'unité. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$  ce qui correspond à une saturation monocouche de la surface (*Stephen et al, 2003*).

L'équation linéarisée de Langmuir s'écrit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \quad (\text{II.9})$$

Cette équation ne donnerait satisfaction que pour des gammes de concentrations peu étendues, le maximum d'adsorption à faible concentration pouvant être dépassé à forte concentration. Le non respect de cette contrainte se traduit dans les faits par une non linéarité dans les graphiques réalisés à partir de l'équation (II.9). L'introduction d'une courbure serait due à la non prise en compte dans le modèle du constat selon lequel l'affinité d'un ion pour une surface diminue avec l'augmentation de l'adsorption sur cette surface, de la variation de l'énergie d'adsorption due à l'hétérogénéité de la surface, ou d'une augmentation des interactions entre molécules adsorbées et molécules en solution avec l'augmentation du recouvrement de la surface (*Igor, 1997*).

La linéarisation de l'équation de Langmuir est très largement utilisée sous la forme présentée ci-dessus (équation II.9). Toutefois, d'autres linéarisations sont possibles :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.10})$$

$$q_e = q_m - \frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II.11})$$

Les auteurs *Hamadaouia et al, (2007)* ont proposé deux autres formes linéaires pour l'isotherme de Langmuir qui sont:

$$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + q_m b \quad (\text{II.12})$$

$$\frac{1}{C_e} = q_m b \frac{1}{q_e} - b \quad (\text{II.13})$$

Les différentes constantes sont obtenues par le calcul des pentes et des abscisses à l'origine dans la représentation  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (éq. II.10),  $q_e$  en fonction de  $q_e/C_e$  (éq.II.11),  $q_e/C_e$  en fonction de  $q_e$  (eq.II.12) et  $1/C_e$  en fonction de  $1/q_e$  (eq.II.13).

Plusieurs auteurs ont démontré que l'utilisation de l'équation (II.9) pour estimer les paramètres de l'équation (II.6) est préférable à l'utilisation de l'équation (II.10), puisque

Chapitre II : Equilibre et cinétique d'adsorption

l'erreur sur la détermination de  $q_e$  peut être assez petite. D'autres auteurs ont suggéré de ne jamais utiliser l'équation (II.11). Dans certains travaux récents, les auteurs suggèrent d'utiliser un facteur sans dimension pour évaluer les données d'adsorption (*Soner et al, 2006*). De leur côté, *Kavithat et al, (2006)* ont proposé un paramètre adimensionnel  $R_L$  qui exprime les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir. Ce paramètre est représenté par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{II.14})$$

Où  $b$  est la constante de Langmuir et  $C_0$  (mg/l) la concentration initiale de la solution. Ce paramètre décrit le type d'isotherme en effet l'adsorption est :

- Défavorable pour  $R_L > 1$
- Linéaire pour  $R_L = 1$
- Favorable pour  $0 < R_L < 1$
- Irréversible pour  $R_L = 0$

*Stephen et al, (2003)* ont signalé dans leur étude qui porte sur l'adsorption des colorants basiques par le Kudzu que le modèle de Langmuir décrit assez correctement les données expérimentales pour des concentrations élevées. D'autre part *Marcost (2003)* a indiqué que l'isotherme de Freundlich décrit souvent l'adsorption des métaux traces Zinc, et Cadmium de manière satisfaisante à des concentrations intermédiaires

### II.1.2.3. Isotherme de Dubinin – Raduskevich (1965)

Le modèle d'équilibre de Dubinin – Raduskevich est basé sur la théorie du potentiel formulée par Polanyi. Raduskevich et Dubinin (R-D) ont signalé que la courbe caractéristique d'adsorption est reliée à la structure poreuse de l'adsorbant. Ce modèle est généralement applicable pour distinguer entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Le modèle de (R-D) est défini par l'équation :

$$\ln q_e = \ln q_0 - \delta \xi^2 \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$\delta$  : Coefficient d'activité relié à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{kJ}$ ).

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol/g).

Chapitre II : Equilibre et cinétique d'adsorption

$q_0$  : Capacité d'adsorption d'une mono couche (mg/g).

$\xi$  : Potentiel de Polanyi.

Le potentiel de Polanyi  $\xi$  est donné par :

$$\xi = RT \ln \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{II.16})$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits (j/mol K).

T : Température (K)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mol /L).

La détermination de  $q_0$  et  $\delta$  est faite par l'exploitation de la droite en portant  $\ln q_e$  en fonction de  $\xi$  et l'énergie moyenne d'adsorption est calculée à partir de la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\delta}} \quad (\text{II.17})$$

Une valeur de  $E$  inférieure à **8 KJ/mol** indique une *physisorption*.

Une valeur de  $E$  comprise entre **8 et 10 KJ/mol** indique une *chimisorption*.

#### II.1.2.4. Isotherme de Sips (1948)

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface hétérogène, on peut utiliser le modèle de Sips :

$$q_e = \frac{b q_m C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$n$  : une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1.

Le modèle de Sips se réduit au modèle de Langmuir pour  $n=1$ . Pour  $n<1$ , il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine ( $C_e=0$ ) tend vers l'infini. Les paramètres de l'isotherme de Sips sont déterminés par la régression non - linéaire (Bae, 2006).

#### II.1.2.5. Isotherme de Redlich- Peterson (1959)

Redilch et Peterson ont proposé une équation empirique à trois paramètres (eq.II.19), qui peut être utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption pour une grande gamme de concentrations.

Chapitre II : Equilibre et cinétique d'adsorption

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Dans la publication initiale (*Redlich et Peterson, 1959*), le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est donnée par l'équation II.14 : (*Srivastava et al., 2006, Kumar et al., 2007 ; Ncibi, 2007 ; Hamdaoui et Naffrechoux , 2007b*) :

$$q_e = \frac{q_m b C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad (\text{II.19})$$

Où  $n \ll 1$

Avec :

$q_m, b$  et  $n$  les paramètres de l'isotherme de *Redlich- Peterson* .

Sachant que : lorsque  $n = 1$  : l'équation (II.19) se réduit à l'isotherme de Langmuir et

lorsque  $n = 0$  : l'équation (II.19) se réduit à l'isotherme de Freundlich.

### II.1.3. Conclusion

- Une isotherme d'adsorption doit être déterminée expérimentalement dans des conditions précises, de température et de pH.
- Les conditions physico-chimiques de détermination de l'isotherme sont alors très particulières et sa validité n'est plus assurée en dehors de ces conditions.
- Les isothermes d'adsorption sont basées sur des hypothèses simplificatrices physique ou empirique

## II.2. Aspect cinétique de la sorption

### II.2.1. Modélisation de la cinétique fixation

Lorsqu'un adsorbant est mis en contact avec une solution, l'équilibre ne s'établit pratiquement qu'au bout d'un certain temps, pouvant aller de quelques secondes à plusieurs jours (*Liberti, 1987 ; Helfferich, 1990 et Alguacil, 2004*).

De nombreux facteurs influent sur les vitesses de sorption. L'examen du mécanisme, du point de vue cinétique, permettra de reconnaître ces différents facteurs, ainsi que le sens de leur action.

Les réactions qui se produisent entre l'adsorbant et la solution font intervenir les étapes suivantes :

- Transfert de l'adsorbant du sein de la solution vers le film entourant l'adsorbant, cette étape peut être négligée sous l'effet d'une bonne agitation.
- Transfert diffusionnel de l'adsorbant à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert externe  $k_f$ .
- la diffusion des ions dans les pores de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration, cette diffusion peut se faire :
  - soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire. Cette migration est caractérisée par un coefficient de diffusion poreuse  $D_p$ .
  - soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent. Le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  caractérise cette étape. La différence entre les coefficients  $D_p$  et  $D_s$  n'est pas toujours faite par les auteurs, qui les regroupent parfois sous un seul coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$ .
- Le passage du soluté, à travers l'interface séparant l'adsorbant de la solution, est généralement suffisamment rapide pour ne pas intervenir dans la vitesse globale de sorption.
- Lorsque des liaisons chimiques existent entre l'adsorbant et les groupements fonctionnels de l'adsorbant, les réactions de dissociation et de formation de complexes se produisent avec une vitesse finie qui peut limiter la vitesse globale de la sorption. Cette étape est caractérisée par une constante de vitesse  $k$ .

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles simples pour mettre en évidence le nombre d'étapes qui interviennent dans le processus d'adsorption, parmi ces modèles, on cite le modèle de Bangham.

### Modèle de Bangham

L'équation de Bangham peut être présentée sous sa forme linéaire suivante :

$$\log \log \left( \frac{C_o}{C_o - q m} \right) = \log \left( \frac{k_b m}{2.303 v} \right) + a \log t \quad (\text{II.21})$$

Cette équation est souvent utilisée pour mettre en évidence le nombre d'étapes intervenant lors de la sorption. La vérification de cette équation par un système donné implique que la cinétique est contrôlée par la diffusion interne (*Bilgili 2006*), dans le cas contraire, la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme prépondérant (*Yunus, 2006*).

### II.2.2. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans le film autour de l'adsorbant

En supposant que la solution est à tout instant homogène, sauf dans un film liquide autour de l'adsorbant ; dans ce film, l'agitation ne se propage pas et le transport des solutés s'effectue par diffusion moléculaire (*Tremillon. B, 1965*). L'expression mathématique de la diffusion à travers le film selon la loi de Fick est:

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{3D_M}{R_p \sigma} (C(t) - C_s(t)) \quad (\text{II.22})$$

Avec:

$D_M$  : est le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans la solution ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$\sigma$  : L'épaisseur du film limite (cm).

$C$  : Concentration de l'adsorbat dans la solution (mg/L).

$C_s$  : Concentration de l'adsorbat à l'interface solide –liquide (mg/L).

$R_p$  : Rayon de la particule adsorbante (mm).

$t$  : Temps (s).

L'applicabilité de l'équation se fait sous les conditions aux limites définies comme suit :

- Le film est fin et il n'y a pas de courbure du film ni d'accumulation d'espèce ionique dans le film. Ainsi, la diffusion à travers la couche est supposée être à l'état quasi stationnaire, même si les conditions aux limites changent au cours du temps ;
- La concentration à l'interface film/sein de la solution est celle du sein de la solution et la concentration à l'interface film/adsorbant correspond toujours à l'équilibre d'adsorption.

Le modèle suivant privilégie une diffusion externe comme étape cinétiquement limitante.

### 1. Modèle de Spahn et Schlünder (1975)

La variation de la concentration du soluté en phase liquide obéit à l'équation de bilan de matière suivant :

$$v \frac{dC(t)}{dt} = -k_f A (C(t) - C_s(t)) \quad (\text{II.23})$$

A est la surface d'échange concernée par la diffusion externe,  $k_f$  le coefficient de transfert externe et  $C_s$  la concentration de l'ion à l'interface solide- liquide.

Ces auteurs estiment que la concentration peut être considérée comme négligeable aux premiers instants à la surface du matériau. Dans ces conditions l'équation s'écrit :

$$v \frac{dC(t)}{dt} = -k_f A C(t) \quad (\text{II.24})$$

Après intégration :

$$-\ln \frac{C(t)}{C_0} = k_f \frac{A}{v} t \quad (\text{II.25})$$

Le tracé de  $\ln \frac{C(t)}{C_0}$  en fonction du temps permet de connaître le coefficient  $k_f \frac{A}{v}$ . Dans le cas

des particules sphériques le rapport  $\frac{A}{v}$  vaut  $\frac{6m}{d_p v \rho_p}$ .

Avec :

- m : La masse de l'adsorbant (kg)
- v : Volume de la solution (m<sup>3</sup>)
- d<sub>p</sub> : Diamètre moyen des particules (m)
- ρ<sub>p</sub> : Masse volumique de l'adsorbant (kg/m<sup>3</sup>).

### II.2.3. Cinétique de fixation contrôlée par la diffusion dans l'adsorbant

La cinétique de pénétration d'un liquide dans un milieu poreux a fait l'objet d'un grand nombre d'études où divers modèles phénoménologiques sont proposés sans qu'aucune théorie définitive n'en ressorte (*Vermeulen et al, 1984*).

#### *Diffusion poreuse*

Dans le cas de la diffusion poreuse, le soluté migre à l'intérieur des pores, au sein du liquide intraparticulaire, et est ensuite adsorbé. Cette diffusion est fonction de plusieurs paramètres notamment de la taille des pores et de celle de l'adsorbant.

La densité du flux de matière due à la diffusion poreuse ( $J_p$ ) s'écrit ainsi:

$$J_p = -\varepsilon D_p \frac{\partial C}{\partial r} \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (\text{II.26})$$

*Hellferich (1962)* a relié le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  au coefficient de diffusion poreuse par la relation suivante :

$$t_{1/2} = 0.03 \frac{R_p^2}{D_p} \quad (\text{II.27})$$

Si la diffusion poreuse est limitante, la valeur du coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  doit se situer entre  $10^{-11}$  et  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s.

#### *Diffusion superficielle*

Dans le cas de la diffusion superficielle, les molécules de soluté diffusent sur la surface interne des pores, en migrant d'un site actif à l'autre tout en restant à l'état adsorbé. Ce type de diffusion de surface est une étape limitante au flux de matière au sein de la particule adsorbante. Cette migration étant quantifiée par le coefficient  $D_s$ , la densité de flux de matière ( $J_s$ ) s'exprime selon la relation suivante:

$$J_s = -\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{II.28})$$

$\rho_p$  : étant la masse volumique de la particule adsorbante (mg/cm<sup>3</sup>).

Le coefficient de diffusion superficielle  $D_s$  ainsi que le coefficient de diffusion poreuse  $D_p$  sont fonctions, non seulement, de la nature et de la taille du soluté mais aussi de la structure poreuse de la particule adsorbante (*Aguilair, 2007*). D'après *Neretnieks (1974)*,

Chapitre II : Equilibre et cinétique d'adsorption

l'effet de diffusion de pore est négligeable vis-à-vis de la diffusion de surface qui est le mécanisme de transport limitant dans la plupart des cas. En effet, il a été mis en évidence par différents auteurs que la contribution moyenne de la diffusion superficielle au transfert de masse interne est 20 fois supérieure à la contribution moyenne de la diffusion poreuse (Komiyama et smith 1974 ; Al Duri 1996). La contribution de la diffusion poreuse n'est accrue que pour des concentrations élevées en soluté (Mckay et coll. 2001), son apport maximal au transfert de masse interne étant estimé en moyenne à 10%. Mckay et al (2003) ont montré que la diffusion effective est fonction de la diffusion superficielle et de la diffusion poreuse. A ce stade des modèles mathématiques compliqués ont été proposés et leur résolution nécessite une bonne maîtrise de l'outil informatique. D'autres ou bien la majorité des auteurs ne font pas la différence entre la diffusion poreuse et la diffusion superficielle, les deux diffusions sont regroupées sous une seule étape caractérisée par le coefficient de diffusion effectif. Van liet (1983), ayant étudié à la fois ces deux types de diffusion a conclu qu'il était tout à fait envisageable de modéliser la diffusion intraparticulaire par un coefficient de diffusion effective unique.

Les modèles suivants privilégient *une diffusion intraparticulaire* comme étape cinétiquement limitante :

**1. Modèle d'Urano et Tachikawa (1991)**

Urano et Tachikawa ont développé le modèle suivant, où seul le mécanisme de diffusion intraparticulaire peut être considéré comme limitant :

$$-\log \left( 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{4\pi^2 D_{eff} t}{2.3 d_p^2} \quad (\text{II.29})$$

$q/q_e$  représente le rapport entre la concentration du soluté à l'instant  $t$  et à l'équilibre dans le solide,  $D_{eff}$  le coefficient de diffusion intraparticulaire et  $d_p$  le diamètre moyen des particules.

**2. Modèle de Weber et Morris (1963)**

Weber et Morris (1963) ont établi un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire en supposant cette dernière dominante. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe est

négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption. Ce modèle permet de déterminer le coefficient cinétique de diffusion  $K_i$ , il s'écrit :

$$q = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{II.30})$$

Où  $K_i$  est le coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire ( $\text{mg/g.s}^{1/2}$ )

On évalue les valeurs de  $K_i$  et  $C$  en portant  $q$  en fonction du temps à la puissance un demi. Les valeurs de  $C$  donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite et les valeurs des coefficients de la régression linéaire renseignent sur la validité du modèle.

### 3. Modèle de Vermeulen (1953)

*Vermeulen (1953)* prévoit, dans son modèle de diffusion, une variation exponentielle de la fonction  $q(t) = f(\sqrt{t})$  (eq, II.31):

$$q = q_e \sqrt{1 - \exp\left(\frac{-4 \cdot \pi^2 D_e t}{d_p^2}\right)} \quad (\text{II.31})$$

La régression non linéaire permettra de déterminer le coefficient de diffusion  $D_e$

Quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire. Lorsque les tailles des molécules sont du même ordre de grandeur que les tailles des pores, les coefficients de diffusion sont réduits en raison des interactions entre les molécules et les parois des pores (*Sun et al, 2003*).

## II.2. 4. Cinétique de fixation contrôlée par les réactions chimiques

Lorsqu' il se produit, à l'intérieur de l'adsorbant, des réactions de formation ou de dissociation de complexes, celles-ci obéissent aux lois habituelles de la cinétique chimique (*Tremillon, 1965*).

### Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergreen (1898)

Le modèle de Lagergreen est le modèle cinétique le plus utilisé, il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.32})$$

Après l'application des conditions aux limites  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$ , l'équation (II.32) devient, après intégration:

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -K_1 t \quad (\text{II.33})$$

Eq. (II.33) peut être réarrangée pour obtenir une forme linéaire:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II.34})$$

Avec :

$K_1$  : constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

#### **Modèle cinétique du pseudo second ordre (Ho, 1998)**

Le modèle du pseudo second ordre est sous la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.35})$$

L'intégration de l'équation (II.35) mène à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.36})$$

Avec :

$K_2$  : constante de vitesse du pseudo second ordre ( $\text{g/mg.min}$ ).

**Mehmet et al (2006)** ont signalé que le modèle de pseudo premier ordre est plus approprié pour les faibles concentrations en adsorbat.

Partie 1 : Revue bibliographique

***Chapitre III* : Modélisation de l'écoulement à  
travers un filtre de sorption**

### III.1. Introduction

Le dimensionnement des unités de sorption sur colonne est basé sur des considérations, hydrodynamiques et physico chimiques, débit du fluide, temps de séjour, concentration, granulométrie ...etc.

Pour décrire la sorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit du sorbant, on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) et solide (fixe). Pour cela le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu en fonction du temps et de l'espace, un calcul mathématique permet d'écrire sous forme d'équations les différentes étapes se déroulant lors du processus. Trois approches sont possibles:

### III.2. Méthode mathématique

Cette méthode tient compte de tous les paramètres intervenants dans le processus de sorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbant entre les deux phases. Elle est avantageuse pour deux raisons:

- Elle permet une description complète du mécanisme de sorption.
- Les relations mathématiques une fois établies, l'influence des divers paramètres peut être prédite.

Mais tenir compte de tous les facteurs intervenants dans le processus est un travail difficile et fastidieux, de plus la résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limités (*Hemsas et al, 1998*).

### III.3. Méthode expérimentale

On l'appelle aussi méthode de la zone de transfert de matière (ZTM). Ce concept a été développé par Mechaëls (*Mechaëls S, 1952*) pour l'échange d'ion et plus tard adapté par Lukchis (*Namane A., 2006*) pour l'adsorption. La méthode en elle-même est très simple, efficace et très fiable pour la pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption (*Bouregghda M.M, 2000*). Toutefois, il faut bien fixer les conditions opératoires:

- Un lit uniforme ;
- Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide ;

- Pas de changement de phase ;
- Une énergie de sorption négligeable ;
- Absence d'interactions entre les molécules sorbées.

Il a été remarqué que durant le processus de sorption, ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une portion du lit dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 95% de l'échange du soluté entre les deux phases mobile et fixe. Cette portion du lit nommée « zone de transfert de matière » se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation (*Namanne A., 2006*).

Les différentes relations, décrivant le comportement d'une sorption dynamique en lit fixe et permettant de caractériser le système, sont obtenues à partir de la courbe de percée qui donne l'évolution de la concentration du soluté à la sortie de la colonne.

#### **III.4. Méthode stochastique**

Le phénomène qui se déroule dans la colonne de sorption est considéré comme aléatoire. L'évolution de la concentration dans les deux phases ne suit aucune règle définie, et l'étude doit donc faire l'objet d'une analyse statistique (*Namanne A., 2006*).

L'approche statistique, pour caractériser l'écoulement, consiste à mesurer une distribution des temps de séjour, le plus souvent représentée par une distribution de fréquences appelée habituellement  $E(t)$ . Cette fonction permet de diagnostiquer le fonctionnement de la colonne et de quantifier l'écart entre un écoulement idéal et un écoulement réel. Pour ce faire, quatre hypothèses sont posées:

- le réacteur est à l'état stationnaire
- le fluide est incompressible
- à l'entrée et à la sortie du réacteur, le transport a lieu uniquement par convection et est de type piston
- le diamètre de l'entrée et de la sortie du réacteur est petit par rapport au diamètre du réacteur.

Cette méthode, très simple et pratique, sera exploitée, au cours de ce travail pour caractériser l'hydrodynamique de l'adsorbent. Elle ne nécessite pas d'équations fondamentales qui régissent la sorption, l'équilibre et l'hydrodynamique.

### III.5. Distribution des temps de séjour

#### III.5.1. Introduction

Les méthodes du génie chimique, et plus particulièrement *la distribution des temps de séjour*, sont bien adaptées à l'exploration de systèmes auxquels on ne peut accéder. Les mesures reposent sur l'utilisation d'un traceur et sont mises en oeuvre aisément. Les résultats permettent de déterminer le temps de séjour au sein du réacteur. Par rapprochement avec des modèles hydrodynamiques, les distributions des temps de séjour permettent de quantifier l'importance d'éventuelles zones mortes ou stagnantes, de cheminements préférentiels, etc.

La *DTS* est un outil qui permet de décrire de manière quantitative le comportement d'un système en écoulement, à l'aide d'une expérience simple à réaliser (*Dankwerts, 1979*). Aujourd'hui, *le concept de DTS* est très largement utilisé dans le domaine du génie chimique, par exemple pour calculer les dimensions de réacteurs, mais aussi dans de nombreux autres domaines comme l'hydrologie, la physiologie ou le génie climatique.

#### III.5.2. Fonctions de distribution

Dans un réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume du réacteur  $V_R$  pendant des temps  $t$  qui dépendent notamment du profil hydrodynamique et de la géométrie du réacteur. Ces temps de séjour sont concentrés ou distribués autour d'un temps de séjour moyen  $\bar{t}$ . Les performances du réacteur sont souvent liées à la distribution des temps de séjour (*Levenspiel 1972, Villiermaux 1993*).

##### 1. Fonction de distribution des temps de séjour $E(t)$

Considérons un système de volume constant  $V$ , dans lequel un régime permanent d'écoulement s'est établi au débit  $Q$ . Le temps de séjour  $t$  d'une fraction de matière est égal au temps qu'il lui a fallu pour parcourir la distance comprise entre l'entrée et la sortie du système.

A l'entrée du système, considérons l'injection instantanée d'une masse  $M$  d'un traceur qui se conserve au cours de l'écoulement, et qui n'était pas présent initialement. Si  $C(t)$  est la

concentration moyenne du traceur dans le flux franchissant la section de sortie du système, alors  $Q C(t) dt$  est égal à la masse de traceur qui a séjourné au sein du système dans la période comprise entre  $t$  et  $(t+dt)$  (figure III.1). La distribution des temps de séjour  $E(t)$  du traceur est obtenue en normalisant  $Q C(t)$  :

$$E(t) = \frac{QC(t)}{\int_0^{\infty} QC(t)dt} = \frac{Q}{M} C(t) \quad (\text{III.1})$$

$E(t)$  est indépendante de la quantité du traceur utilisée, et il en résulte que, par définition :

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (\text{III.2})$$

Dans la mesure où le traceur est supposé se comporter comme le liquide en écoulement (traceur inerte),  $E(t)$  est aussi la DTS du liquide considéré. Par définition, la DTS d'un écoulement est la réponse en concentration du système à une injection impulsion de traceur.

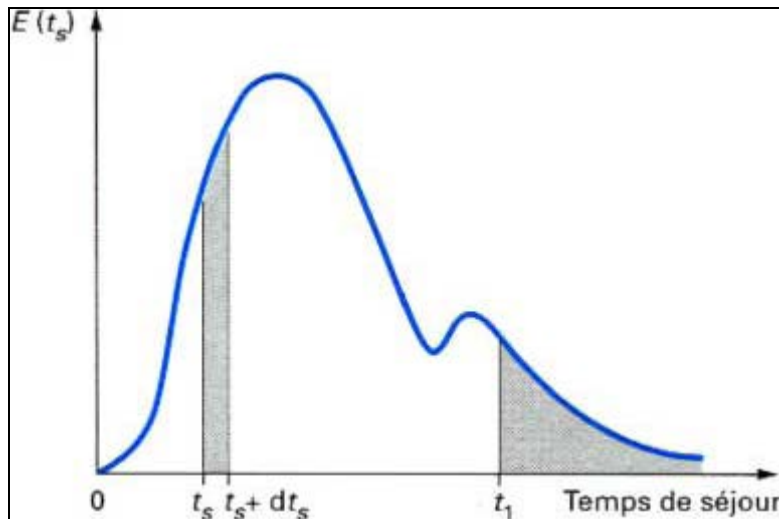


Figure III.1 : Fonction  $E(t)$  dans un réacteur réel.

2. Fonction de distribution des temps de séjour cumulée  $F(t)$

Elle représente la fraction du débit de sortie du fluide ayant séjourné dans le réacteur pendant un temps inférieur à  $t$  (figure III.2). Elle est exprimée par la relation (Coker, 2001).

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} = \int_0^t E(t) dt = \frac{\int_0^t C(t) Q dt}{\int_0^\infty C(t) Q dt} \quad (\text{III.3})$$

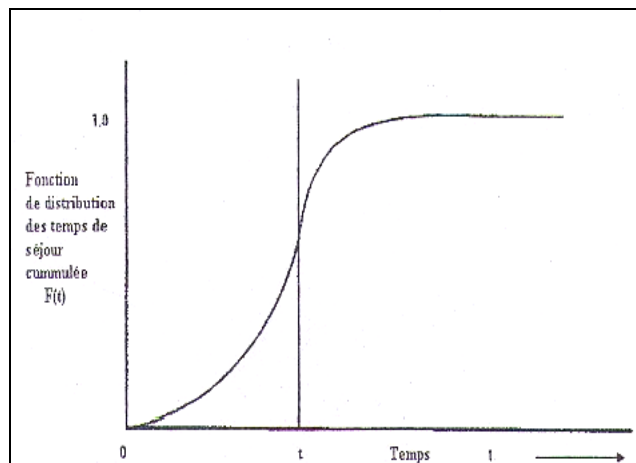


Figure III.2 : Distribution cumulative des temps de séjour (coker, 2001)

III.5.3. Moments de la distribution des temps de séjour

Les distributions des temps de séjour peuvent être caractérisées par leurs moments. Le moment du  $k^e$  ordre est défini par :

$$u_k = \int_0^\infty t^k E(t) dt \quad (\text{III.4})$$

Le moment du premier ordre  $\mu_1$  donne le temps de séjour moyen, également noté  $\bar{t}_s$  :

$$u_1 = \bar{t}_s = \int_0^\infty t E(t) dt \quad (\text{III.5})$$

On définit également les moments centrés :

$$u'_k = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^k E(t) dt \quad (\text{III.6})$$

Le moment centré d'ordre 2 caractérise la dispersion de la distribution des temps de séjour autour du temps de séjour moyen. Il est appelé variance et noté  $\sigma^2$  :

$$u'_2 = \sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt \quad (\text{III.7})$$

Quelque soit l'écoulement envisagé, le moment d'ordre  $un$  ne dépend que du débit  $Q$  et du volume accessible au fluide,  $V_a$ . On a :

$$\bar{t}_s = \frac{V_a}{Q} \quad (\text{III.8})$$

#### III.5.4. Modèles de la distribution des temps de séjour

##### 1. Réacteurs idéaux

Il est généralement défini par deux réacteurs, qui sont le siège d'écoulements parfaits : le réacteur piston, et le réacteur parfaitement agité.

###### ➤ Réacteur piston

Dans un réacteur piston, le fluide avance en bloc sans se mélanger. La bouffée de traceur ressort donc au bout d'un temps  $t = \tau$  (le temps de passage dans le réacteur piston) sous la forme d'une impulsion étroite (*figure III.3*).

###### ➤ Réacteur parfaitement agité

Dans un réacteur parfaitement agité le traceur se répartit instantanément dans toute la masse, puis il est graduellement élué suivant une décroissance exponentielle (*figure III.3*). (*J. VILLERMAUX, 1995*).

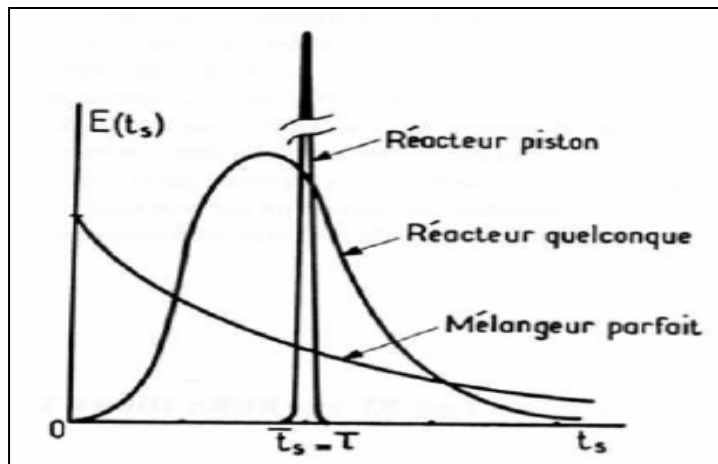


Figure III.3 : DTS des réacteurs idéaux.

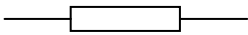
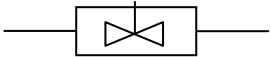
Les DTS et fonction de transfert de ces réacteurs sont rappelées dans le tableau suivant, en considérant le paramètre de temps  $\tau$  :

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (\text{III.9})$$

Avec

$V$  : le volume du réacteur.

Tableau III.1 : Expression de la DTS et de la fonction de transfert des réacteurs idéaux.

	<b>réacteur piston</b>	<b>réacteur intégral</b>
<b>DTS, <math>E(t)</math></b>	 $\delta(t - \tau)$	 $\frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$
<b>Fonction de transfert <math>G(s)</math></b>	$e^{-s\tau}$	$\frac{1}{s\tau + 1}$

## 2. Modèles d'écoulements simples

L'écoulement dans les réacteurs réels peut parfois être considéré comme proche d'un écoulement en piston ou en mélange intégral. Toutefois, il y'a des cas où les besoins de

l'étude, ou encore la complexité de l'écoulement, nécessitent de faire appel à des modèles d'écoulement plus proches de la réalité.

### 1. Modèle des mélanges en cascade

Une cascade de réacteurs agités (*figure III.4*) permet de réaliser la transition entre les performances du réacteur agité unique et celle du réacteur piston.

Le bilan transitoire dans un mélangeur de rang k de la cascade s'écrit :

$$\rho C_{k-1} = \rho C_k + \frac{V_R}{N} \frac{dC_k}{dt} \quad (\text{III.10})$$

De proche en proche, pour toute la cascade, on obtient les équations (III.11) et (III.12) :

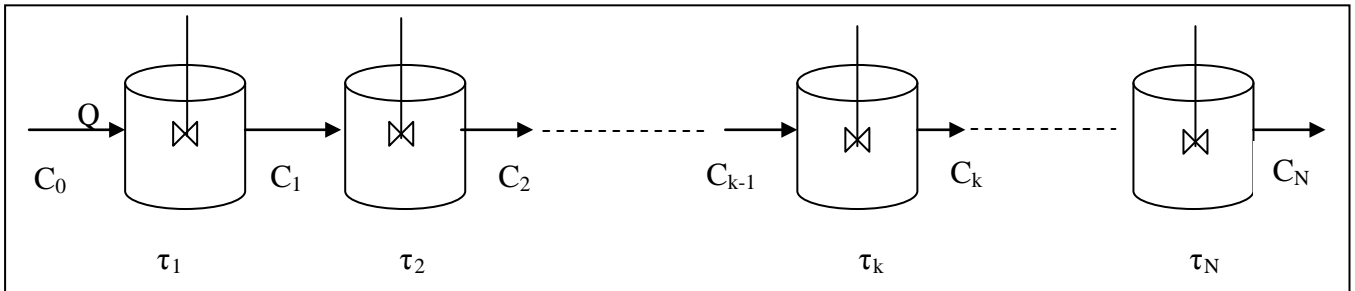


Figure III.4: Cascade de réacteurs parfaitement agités ouverts.

$$E(ts) = \left(\frac{N}{\tau}\right)^N \frac{t_s^{N-1} \exp\left(-N \frac{t_s}{\tau}\right)}{(N-1)!} \quad (\text{III.11})$$

Et

$$F(t) = 1 - \exp\left(-N \frac{t_s}{\tau}\right) \left[ 1 + N \frac{t_s}{\tau} + \frac{1}{2!} \left(N \frac{t_s}{\tau}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(N \frac{t_s}{\tau}\right)^3 + \frac{1}{(N-1)!} \left(N \frac{t_s}{\tau}\right)^{N-1} \right] \quad (\text{III.12})$$

Avec N : Nombre de réacteurs parfaitement agités.

$t_s$  : Temps de séjour.

$\tau$  : Temps de passage.

### 3. Ecoulement piston dispersif

Le traceur, injecté dans un réacteur, subit une dispersion au sein du fluide en écoulement, qui dans le cas des réacteurs idéaux, peut être nulle (réacteur piston) ou instantanée (réacteur infiniment mélangé). La dispersion du traceur peut être due à la configuration des profils de vitesse ainsi qu'aux phénomènes de diffusion moléculaire. Les données relatives à la description des profils de vitesse dans un réacteur ne sont généralement pas disponibles pour les réacteurs réels. Par conséquent la description de l'écoulement s'appuie sur des modèles à paramètres empiriques, qui doivent approcher la DTS réelle.

L'un des modèles les plus fréquemment utilisés consiste en un écoulement piston, sur lequel est superposé un mécanisme de dispersion. Ce modèle est parfois appelé piston dispersif (*Wen et Fan, 1975*).

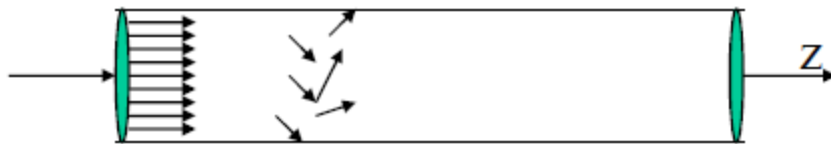


Figure III.5: écoulement piston dispersif.

Ce modèle repose sur la superposition d'un écoulement piston et d'une dispersion aléatoire obéissant formellement à la loi de Fick :

$$\psi = uC - D \frac{dC}{dZ} \quad (\text{III.13})$$

Où

D est le coefficient de dispersion ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

U la vitesse moyenne de l'écoulement ( $\text{m/s}$ ).

C la concentration du traceur ( $\text{mol/L}$ ).

Considérons la concentration  $C$  d'un réactif, l'expression mathématique générale pour ce modèle est :

$$(\text{III.14})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) - \bar{u} \cdot \nabla c + \Psi(c)$$

avec :

$D$  le coefficient de dispersion [ $L^2T^{-1}$ ],  $u$  la vitesse moyenne de l'écoulement [ $LT^{-1}$ ] (dans le cas d'un écoulement en milieu poreux, il s'agit de la vitesse interstitielle moyenne), et  $\Psi(c)$  le taux de production ou de consommation du réactif [ $ML^{-3}T^{-1}$ ].

Dans le cas de l'écoulement incompressible dans un réacteur cylindrique, la symétrie axiale permet de définir un axe longitudinal d'ordonnées  $z$  et une distance par rapport à cet axe  $r$ , et de réécrire l'équation sous la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + D_r \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \bar{u} \frac{\partial c}{\partial z} + \phi(c) \quad (\text{III.15})$$




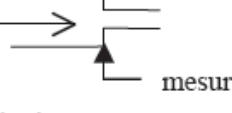
$D_z$  et  $D_r$  sont respectivement les coefficients de dispersion axiale et radiale [ $L^2T^{-1}$ ].

Dans certains cas, particulièrement lorsque le rayon du réacteur est petit devant la longueur, on peut négliger l'effet de la dispersion radiale devant celui de la dispersion axiale. L'équation devient alors:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \bar{u} \frac{\partial c}{\partial z} + \phi(c) \quad (\text{III.16})$$

La solution de ces équations dépend des conditions de l'écoulement aux points d'entrée et de sortie du traceur. Lorsque le point d'entrée consiste en un étranglement de section, le traceur ne peut pas se disperser en amont de la section d'entrée. Au contraire, si la section d'entrée du traceur est identique à la section du réacteur, le traceur peut se disperser vers l'amont. De même, si la section de sortie est étranglée, le traceur ne peut retourner par dispersion dans le réacteur une fois qu'il a franchi la section de sortie. Ce n'est pas le cas si le signal de sortie est constitué par un prélèvement de traceur dans une section quelconque du réacteur. Le tableau suivant donne les différentes conditions aux limites pour chaque cas, en considérant que le traceur est injecté à  $z = 0$  et sa concentration de sortie considérée à  $z = L$  (*Wen et Fan, 1975*).

Tableau III.2 : Conditions aux limites possibles à l'entrée et à la sortie d'un réacteur soumis à un écoulement piston avec dispersion axiale (Wen et Fan, 1975).

<p>entrée ouverte à la diffusion</p>  <p>entrée du traceur</p> $\bar{u}c_x = D_z \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z \rightarrow 0^-} - D_z \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z \rightarrow 0^+}$	<p>entrée fermée à la diffusion</p>  <p>entrée du traceur</p> $\bar{u}c_x = \bar{u}c_{z \rightarrow 0^+} - D_z \left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z \rightarrow 0^+}$
<p>sortie ouverte à la diffusion</p>  <p>mesure du traceur</p> $c_y = c_{z=L}$	<p>sortie fermée à la diffusion</p>  <p>mesure du traceur</p> $\left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=L} = 0$

La résolution des équations différentielles (tableau III.2.) avec les diverses conditions aux limites conduit à introduire le nombre sans dimension de Péclet,  $Pe$ , défini ainsi :

$$Pe = \frac{\bar{u}L}{D_z} \quad (\text{III.17})$$

Le tableau suivant donne les différentes fonctions de transfert correspondant aux diverses possibilités de conditions aux limites, en faisant l'hypothèse que le traceur ne réagit pas :  $\phi(c)=0$ .

**Tableau III.3 :** Fonction de transfert du modèle piston avec dispersion axiale, en fonction des conditions aux limites choisies (Levenspiel, 1972).

type de réacteur	fonction de transfert	temps de séjour moyen	variance
ouvert aux deux extrémités	$\frac{\exp\left[Pe\frac{(1-\beta)}{2}\right]}{\beta}$	$\tau\left(1+\frac{2}{Pe}\right)$	$\tau^2\left(\frac{2Pe+8}{Pe^2}\right)$
ouvert à une extrémité, fermé à l'autre	$\frac{2\exp\left[Pe\frac{(1-\beta)}{2}\right]}{(1+\beta)}$	$\tau\left(1+\frac{1}{Pe}\right)$	$\tau^2\left(\frac{2Pe+3}{Pe^2}\right)$
fermé aux deux extrémités	$\frac{4\beta\exp\left[Pe\frac{(1-\beta)}{2}\right]}{(1+\beta)^2 - (1-\beta)^2 e^{-Pe\beta}}$	$\tau$	$\frac{2Pe-2+2e^{-Pe}}{Pe^2}$ $\times \tau^2$
avec $\beta = \sqrt{1+4sD_z/\bar{u}^2}$ et $\tau = L/\bar{u}$			

Notons que si  $Pe$  est grand (supérieur à 100), c'est à dire si la dispersion axiale  $D_z$  est faible, le temps de séjour moyen se rapproche de  $\tau$ , la variance de  $(2\tau^2/Pe)$ , et la distribution des temps de séjour est bien approchée par une distribution de Gauss quelles que soient les conditions aux limites (éq. III.18) (Levenspiel, 1972) :

$$E(t) = \frac{1}{2\tau} \sqrt{\frac{Pe}{\pi}} \exp\left[-\frac{Pe\left(1-\frac{t}{\tau}\right)^2}{4}\right] \quad \text{(III.18)}$$

### III.5.5. Détermination expérimentale de la DTS

La détermination de la distribution des temps de séjour peut se faire à l'aide d'une injection de traceur en *impulsion* ou en *échelon*. En théorie, ces deux manières de procéder conduisent au même résultat, si le système est linéaire.

Rierner *et al.* (1980) montrent que dans le cas d'un traçage dans une biomasse, la *détermination de la DTS* avec une injection par impulsion et avec une injection en échelon ne donne pas le même résultat. Lors d'un traçage par impulsion, le traceur est en contact plus longtemps avec la biomasse et, en particulier, il peut y diffuser dans des couches plus profondes. Ceci montre un comportement non linéaire des réacteurs avec biomasse. Il y a d'autres problèmes pratiques liés à l'injection du traceur. En particulier, l'injection prend un

temps fini. Pour se rapprocher d'une injection de type de Dirac, l'injection est réalisée de manière à être aussi courte que possible. Par ailleurs, l'introduction du traceur risque de modifier le régime d'écoulement en raison de problèmes physiques liés aux différences de température, de densité, de viscosité, de diffusivité entre la solution de traceur et le flux étudié. Pour éviter ces problèmes, on dilue préalablement la solution d'injection dans l'eau alimentant le réacteur.

La méthode et le lieu de prélèvement peuvent également affecter la réponse observée. *Young et Young (1988)* indiquent que pour obtenir des résultats reproductibles, il faut procéder avec beaucoup de soin. *Grobicki et Stuckey (1992)* ont testé la reproductibilité de leurs mesures de DTS, en répétant certains essais. Ils concluent que les résultats dépendent beaucoup de la technique employée. *Stairs et Moore (1994)* soulignent également que la reproductibilité des mesures dépend des conditions expérimentales, en particulier la technique d'injection.

### III.5.5.1. Injection échelon

Du fait de la sensibilité des détecteurs, il est souvent délicat de mesurer la réponse à une injection impulsion. On est alors amené à réaliser une injection échelon de traceur en faisant passer brusquement la concentration de ce dernier d'une valeur initiale  $C_i$  à une valeur finale  $C_f$ .

Le plus souvent  $C_i = 0$  et on pose  $C_f = C_0$ . La courbe donnant la fraction de fluide marqué  $C/C_0$  en fonction du temps s'appelle la courbe  $F$ . Le passage brusque de la concentration  $C_0$  à la concentration nulle constitue une purge échelon et donne une courbe qui se superpose avec la précédente par simple retournement.

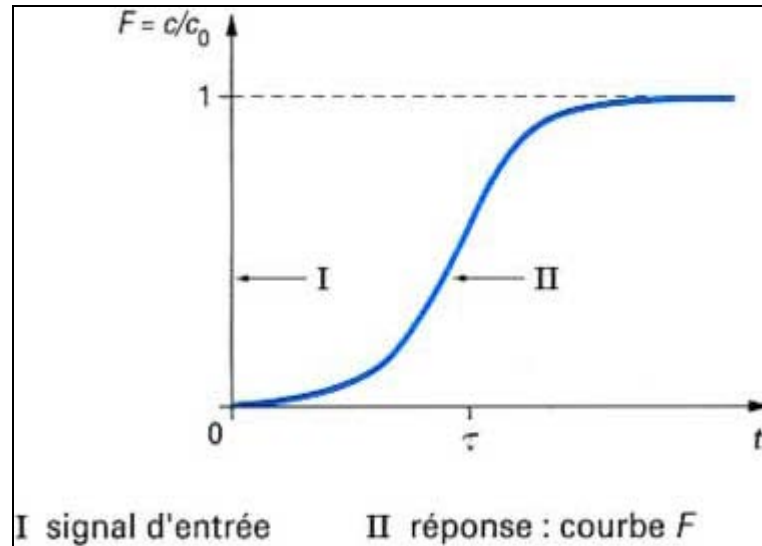


Figure III.6 : Réponse à une injection échelon.

### III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé quelques *notions de théorie* sur la distribution des temps de séjour *DTS* que nous avons jugé nécessaire avant d'aborder la partie expérimentale. Nous avons rappelé les principales caractéristiques de la DTS ainsi que les expressions mathématiques *des différentes grandeurs relatives à cette méthode*. Nous avons présenté également *les modèles d'écoulements* les plus usuels par *la méthode de la distribution des temps de séjour DTS*.

Partie II : Expérimentation, résultats et discussions

***Chapitre IV : Etude en discontinu***

## **IV.I. Matériel et méthodes**

### **IV.1.1. Introduction**

La biosorption, est une technique émergente, et on assiste ces deux dernières décennies à un fort intérêt à la mise en œuvre des biomatériaux d'origine végétale. C'est dans cet esprit que le Laboratoire Génie de la Réaction s'est fixé comme objectif de développer une technique performante de dépollution par sorption sur un déchet végétal, en l'occurrence la pelure d'oignon.

Ce choix a été fixé en raison de sa disponibilité en Algérie et la propriété à fixer les ions et les molécules en solution. Avant d'entamer l'étude de la biosorption, selon les aspects équilibre et cinétique, le biomatériau, la pelure d'oignon, a subi une caractérisation physico-chimique et structurale.

### **IV.1.2. Présentation de l'adsorbant**

La pelure d'oignon figure (IV.1) : c'est une enveloppe de l'oignon, étoffe très mince, d'une couleur rose violée.



*Figure IV.1 : Pelure d'oignon.*

### **IV.1.3. Prétraitement de l'adsorbant**

#### **IV.1.3.1. Prétraitement physique**

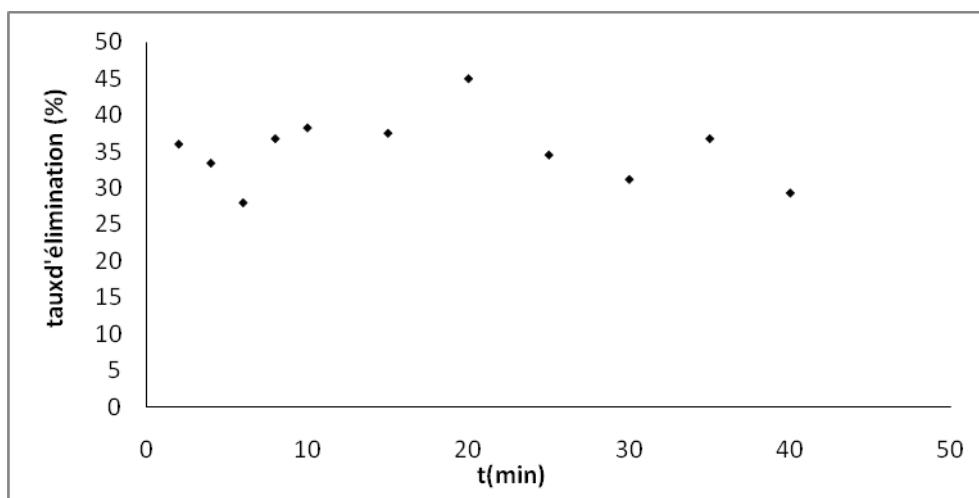
Ce prétraitement consiste, tout d'abord, en plusieurs lavages à l'eau distillée pour éliminer les saletés. Ainsi lavé, le biomatériau subit un séchage dans l'étuve à une température de 105°C pendant 2 heures, puis un broyage mécanique à couteaux, et enfin d'un tamisage à sec.

#### IV.1.3.2. Prétraitement chimique

Dans un premier temps, la pelure d'oignon, broyée, est utilisée dans des conditions de sorption sans aucun traitement chimique ou physique, un rendement d'élimination moyen de 35% a été obtenu (figure IV.2), ceci exige des traitements supplémentaires chimique ou physique pour augmenter sa capacité de fixation.

Le biomatériau est traité à froid avec différents acides ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) 0,1N séparément (*Annexe 5*). Le traitement chimique consiste à imprégner le biosorbant dans les solutions d'acides citées. L'ensemble est maintenu en suspension par agitation pendant 15 min. Le traitement est suivi d'un lavage par solution basique de NaOH (0,1N) pendant 15 min. Le biosorbant est récupéré par filtration est ensuite lavé à plusieurs reprises avec l'eau distillée pour être séché à l'étuve à 105°C pendant 2h.

Le traitement à froid est réalisé dans le but d'augmenter l'efficacité du biomatériau et de réduire le coût de sa préparation. En règle générale, un adsorbant est mis en œuvre après une carbonisation et une activation à des températures très élevées.



**Figure IV.2 :** Elimination du chrome hexavalent sur la pelure d'oignon brute  
 $C_0=50\text{mg/L}$ ,  $m=1\text{g/L}$ ,  $pH=4,45$ .

En testant les trois traitements, et sous les mêmes conditions que la première expérience de fixation, le biomatériau lavé, à l'acide sulfurique, donne le meilleur rendement d'élimination de l'ordre de **95%**.

#### IV.1.4. Caractérisation physico-chimique de la pelure d'oignon

La caractérisation du matériau étudié, comporte des analyses physiques, une analyse élémentaire et Infrarouge, et une analyse morphologique.

## IV.1.4.1. Caractéristiques physiques de l'adsorbant

Plusieurs grandeurs physiques caractérisant l'adsorbant sont déterminées. Le tableau suivant regroupe quelques propriétés déterminées expérimentalement dont le détail du mode opératoire est donné en *annexe 1 (Détermination des propriétés physiques de la pelure d'oignon)*.

Tableau IV.1 : caractéristiques physiques de l'adsorbant.

Adsorbant	Taux d'humidité (%)	Densité apparente $d_{app}$ ( $g/cm^3$ )	Densité réelle $d_r$ ( $g/cm^3$ )	Aire spécifique ( $m^2/g$ )
Pelure d'oignon	63,16	0,110	0,218	5,074

## IV.1.4 .2. Granulométrie par tamisage

Afin de caractériser la surface de contact liquide-solide et les propriétés diffusionnelles de la pelure, une étude de l'effet de la taille doit être envisagée. Ainsi, une masse de la pelure broyée est tamisée dans un vibreur contenant six tamis.

Le diamètre moyen de chaque fraction est la moyenne arithmétique des deux tamis successifs. Les ouvertures des tamis et les diamètres moyens sont énumérées dans le tableau (1) *en annexe 2 (Caractérisation granulométrique par tamisage)*.

## IV.1.4 .3. Composition chimique

## ➤ À l'état brut

La composition chimique de la pelure d'oignon brute est déterminée par analyseur EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Les résultats obtenus montrent que le calcium, le carbone, le potassium, représentent les proportions majoritaires. Les autres éléments sont présents sous formes de traces. La présence des ions  $Ca^{2+}$  dans la pelure d'oignon pourrait favoriser la fixation des métaux lourds par échange d'ions (*Chen et al, 2002; Saygideger et al, 2005; Al-Degs et al, 2000*).

Tableau IV.2 : Composition chimique de la pelure d'oignon à l'état brut.

Elément	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
Pourcentage massique	57,43	37,72	0,32	0,66	0,05	0,13	0,14	0,60	2,94

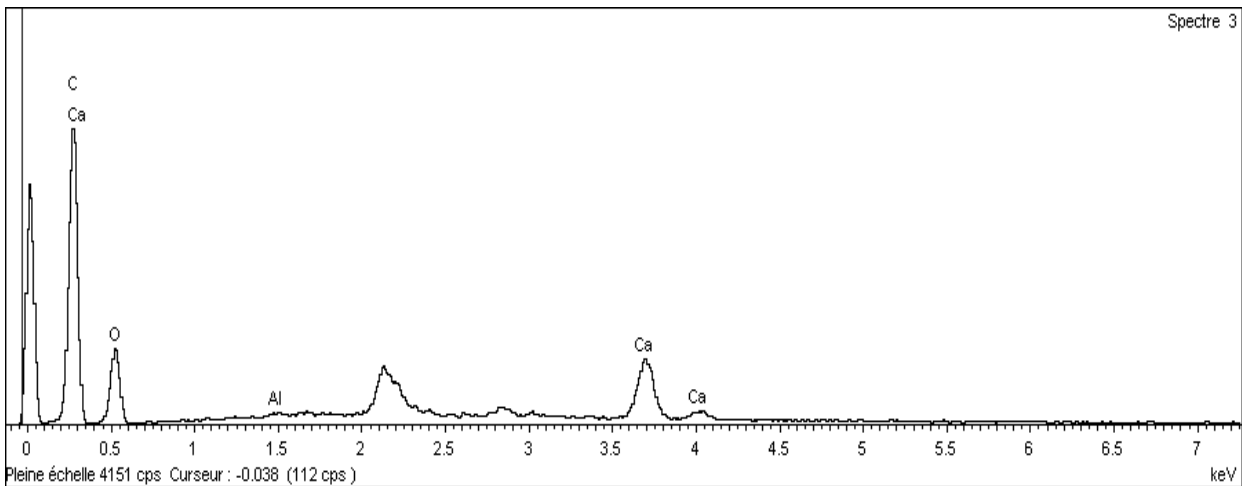


Figure IV.3 : Spectre EDS de la pelure d'oignon à l'état brut.

➤ À l'état traité

Les principaux éléments déterminés à l'état traité sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : composition chimique de la pelure d'oignon à l'état traité.

Elément	C	O	Al	Ca
Pourcentage massique	55,80	36,70	0,29	7,22

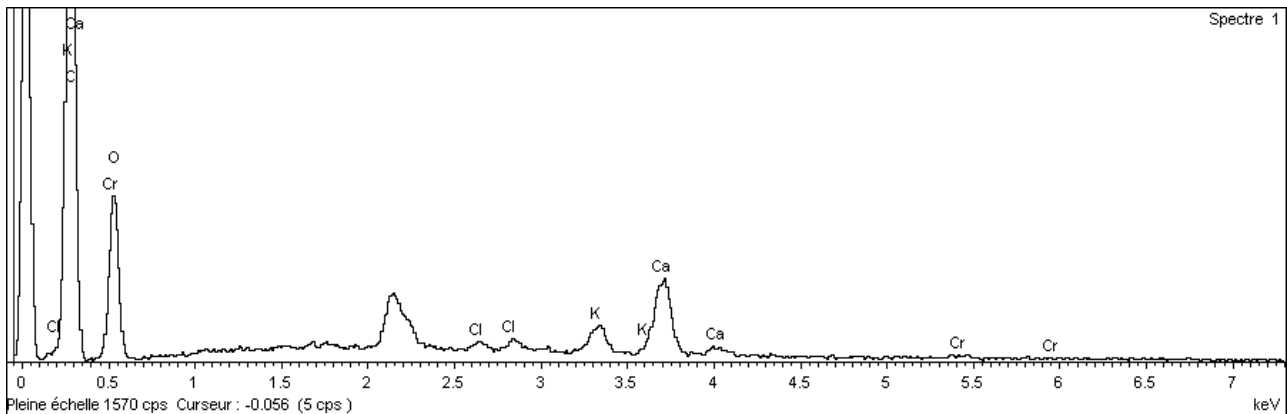


Figure IV.4 : Spectre EDS de la pelure d'oignon à l'état traité.

➤ Après adsorption

La chute du pourcentage du calcium semble bien être corrélé avec la fixation des ions chrome VI sous forme réduite du **Cr (Cr III)**, sachant que cette fixation n'est due qu'en partie à l'échange d'ion des ions  $Ca^{2+}$  avec la forme réduite du **Cr (Cr III)**, qui est favorisé par la présence des polysaccharides, le reste est imputable aux mécanisme de fixation des ions

métalliques sur les groupements fonctionnels de surface (Saygideger et al, 2005 ; Al-Degs et al, 2000 ; Davis et al, 2004).

Tableau IV.4 : composition chimique de la pelure d'oignon après adsorption.

Elément	C	O	Cl	K	Ca	Cr
Pourcentage massique	65.26	31,27	0,25	0,73	2,31	0,17

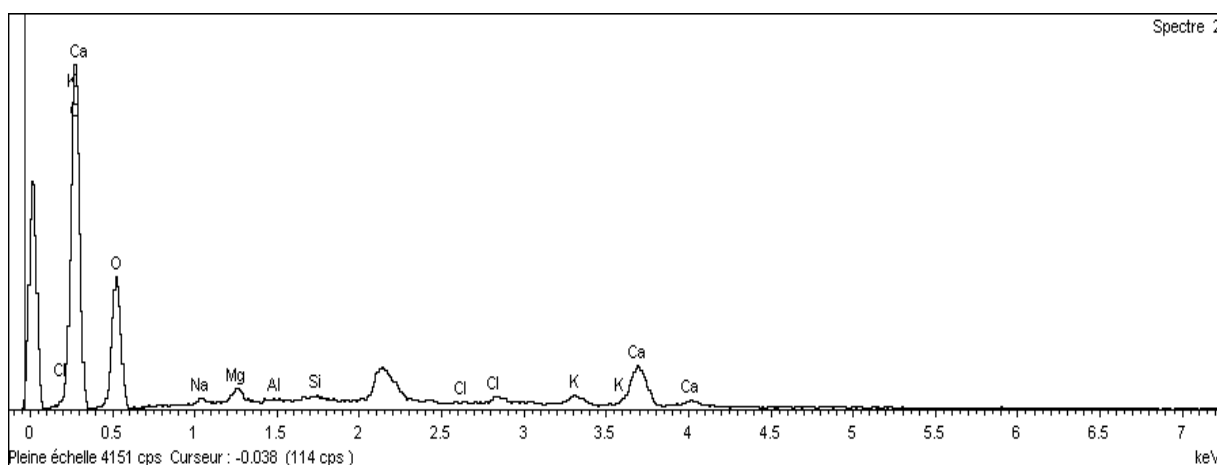


Figure IV.5 : Spectre EDS de la pelure d'oignon après adsorption.

#### IV.1.4.4. Analyse par spectroscopie infrarouge

Afin de spécifier les groupements fonctionnels qui ont une propriété adsorbant vis-à-vis des métaux lourds, nous avons exploité les possibilités de la spectroscopie infrarouge. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Il est donc, possible d'avoir accès aux constructions moléculaires du matériau étudié et de mettre en évidence les fonctions qui interviennent dans le mécanisme d'adsorption complexation (Pavias et coll.1987). Les spectres IR sont réalisés à l'aide d'un spectromètre (SCHIMADZU IPRIR THYS .2) sur une gamme (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond et une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre.

L'analyse du spectre infrarouge de la pelure d'oignon aux états brut et traité (figures IV.6 et IV.7) montre que la surface présente des groupements fonctionnels polaires qui

incluent : les alcools, les groupements carboxyles, les acides aminés et phénoliques, les groupements hydroxyles de la cellulose. Notons aussi que la surface est composée d'une variété de polysaccharides et glycoprotéines qui réduisent le **Cr VI** au **Cr III** et favorisent par la suite l'adsorption du Cr VI sous forme réduite (Cr III) à la surface de l'adsorbant, (**Han et al, 2007**) et qui comportent de nombreux radicaux négatifs qui sont connus pour être impliqués dans la rétention des métaux. Les groupements carboxyliques, hydroxyles qui peuvent agir comme sites d'échange d'ions, de complexation et d'adsorption. Sachant que la plupart des travaux de recherches qui traitent l'adsorption des métaux sur des déchets végétaux, révèle un mécanisme mixte faisant intervenir à la fois l'adsorption, l'échange d'ions, et la complexation.

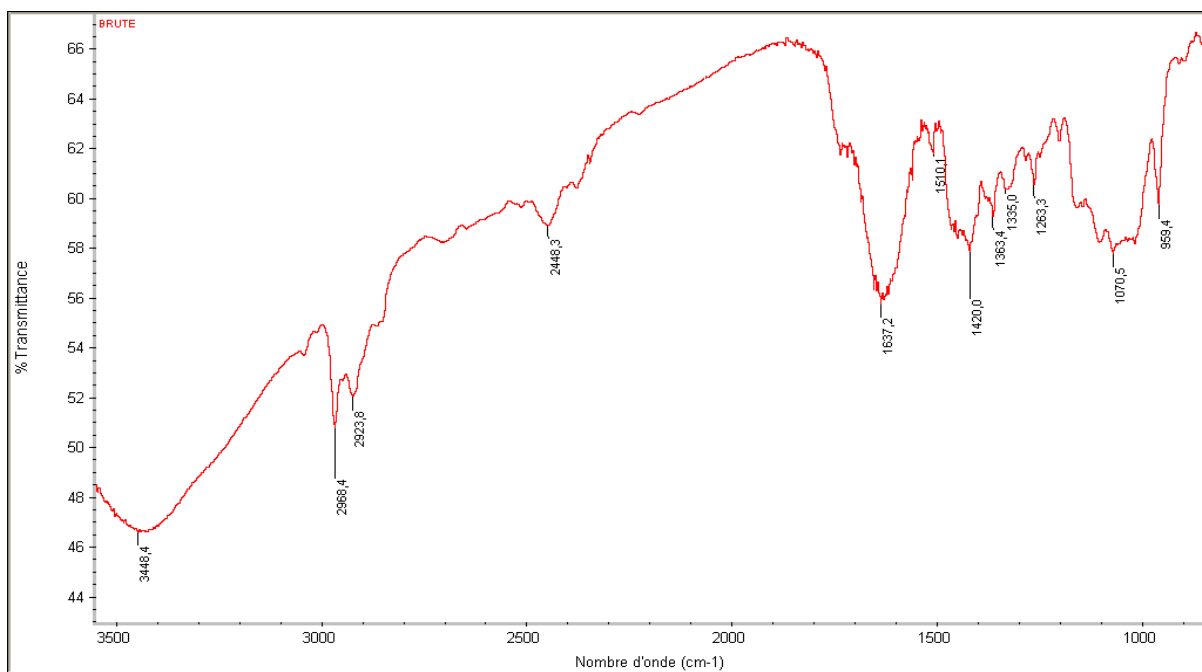


Figure IV.6 : Spectre Infrarouge de la pelure d'oignon à l'état brut.

Tableau IV.5 : Identification des spectres IR de la pelure d'oignon à l'état brut.

Bande d'adsorption (cm <sup>-1</sup> )	Groupements	Identification probable
3448,4	Hydroxyles OH	Groupe hydroxyl de l'acide carboxylique (cellulose, lignine)
2968,4	C-H	D'un aliphatique
2923,8	-CH	-CH (alcane), =CH (aromatique)
2448,3	C=O	Carbonyles
1637,2	COOH	Groupe carboxyle
1510,1	C=C	Noyau aromatique
1420,0	CH <sub>3</sub>	Groupe CH <sub>3</sub> lié à un aromatique
1363,4	CH <sub>3</sub>	Alcane
1335,0	CH <sub>3</sub>	Alcane
1263,3	C-O-C, O-C-H, C-C-H	Aromatique et polysaccharide
1070,5	O-H	Groupe phénoliques et polysaccharidiques
959,4	C-O-C	peptidoglycane

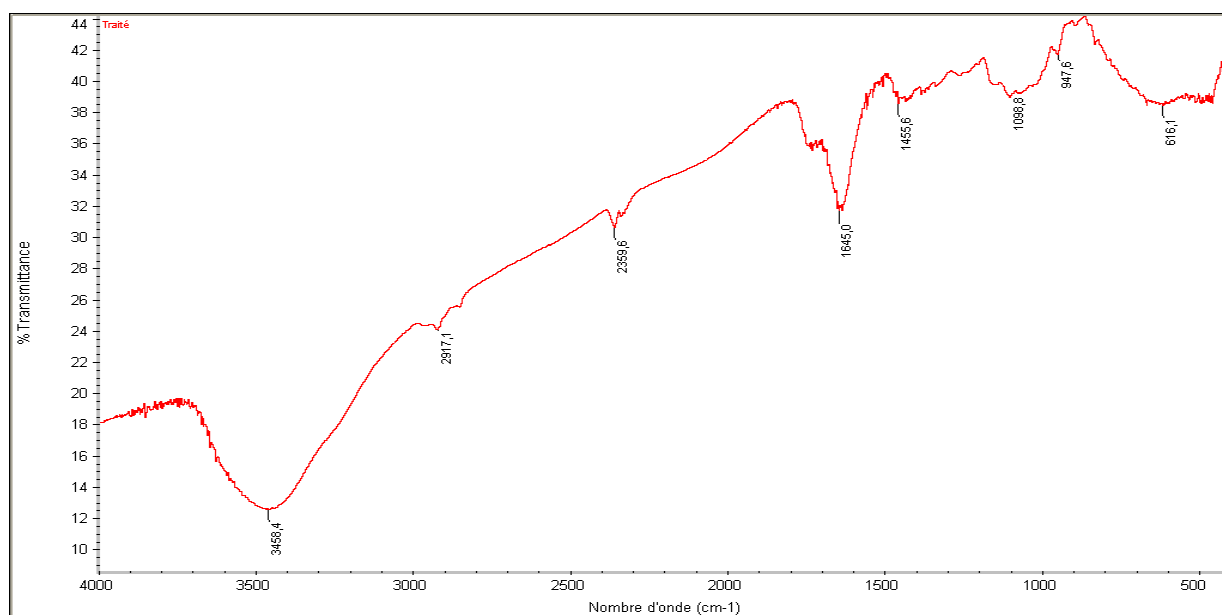


Figure IV.7 : Spectre Infrarouge de la pelure d'oignon à l'état traité.

Tableau IV.6 : Identification des spectres IR de la pelure d'oignon à l'état traité.

Bande d'adsorption (cm <sup>-1</sup> )	Groupements	Identification probable
3458,4	-OH	Groupement hydroxyl de l'acide carboxylique (cellulose, lignine)
2917,1	CH <sub>2</sub>	d'un aliphatique
2359,6	N-H	Acides aminés
1645,0	-COOH	Groupement carboxyle
1455,6	-CH	Alcane
1098,9	O-H	Groupements phénoliques et polysaccharidiques
947,6	C-O-C	peptidoglycane
616,1	S-O	Acides aminés

#### IV.I.4.5. Analyse par le microscope à balayage électronique

La morphologie de l'adsorbant a été étudiée au moyen du microscope électronique à balayage pour différents grossissements. Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un adsorbant. Il est de type PHILIPS XL 30 FEG ESEM.

La visualisation de la structure de la pelure d'oignon traitée par le MEB révèle qu'elle a une structure homogène en feuillet avec une surface peu poreuse. Il est à signaler, cependant, qu'une étude plus approfondie pourrait nous renseigner sur la morphologie et les dimensions des pores de la pelure d'oignon.

L'aspect de l'état de surface de la pelure d'oignon observé au MEB, à l'état brut, traité et après adsorption est donné par les figures suivantes :

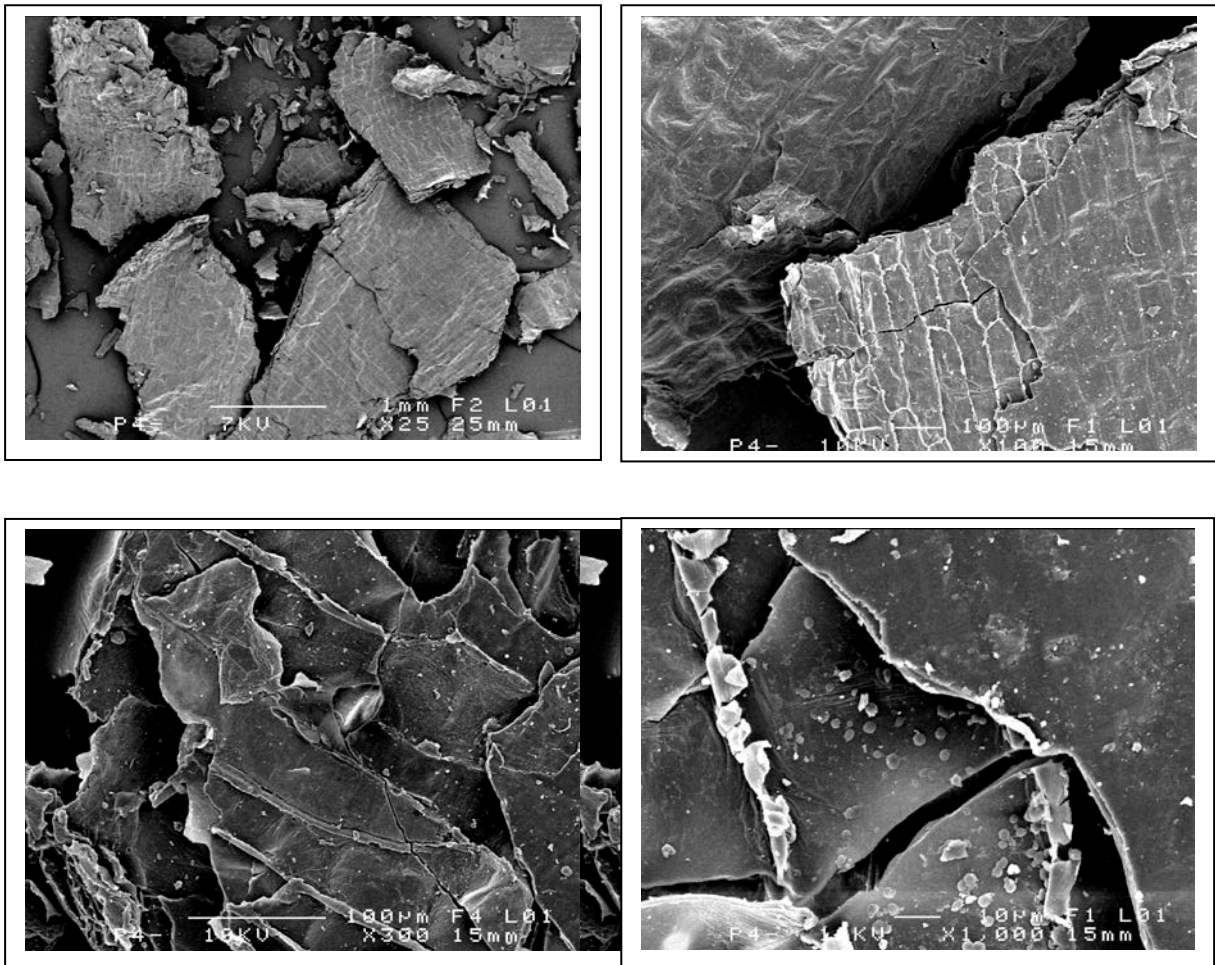
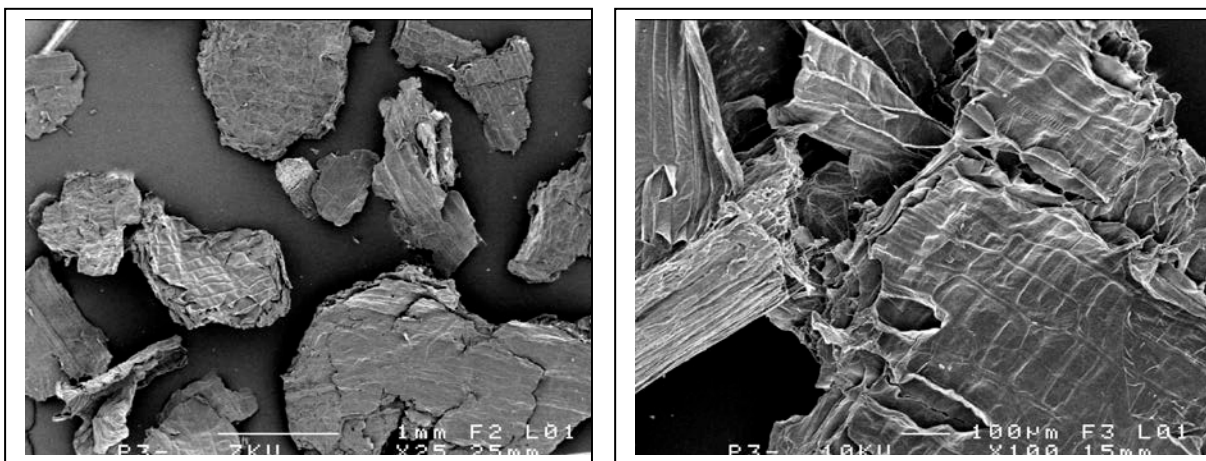


Figure IV.8 : Aspect de la surface de la pelure d'oignon à l'état brut.



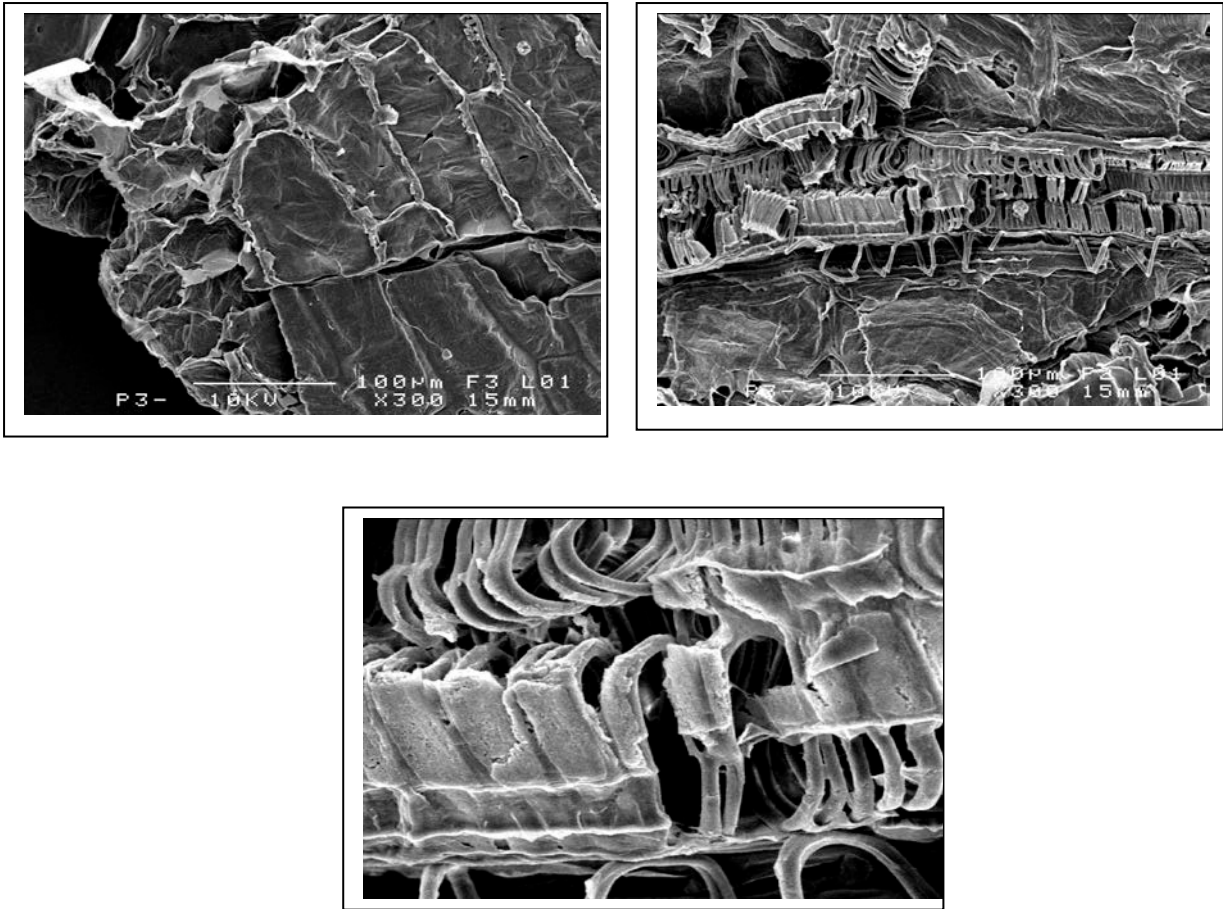
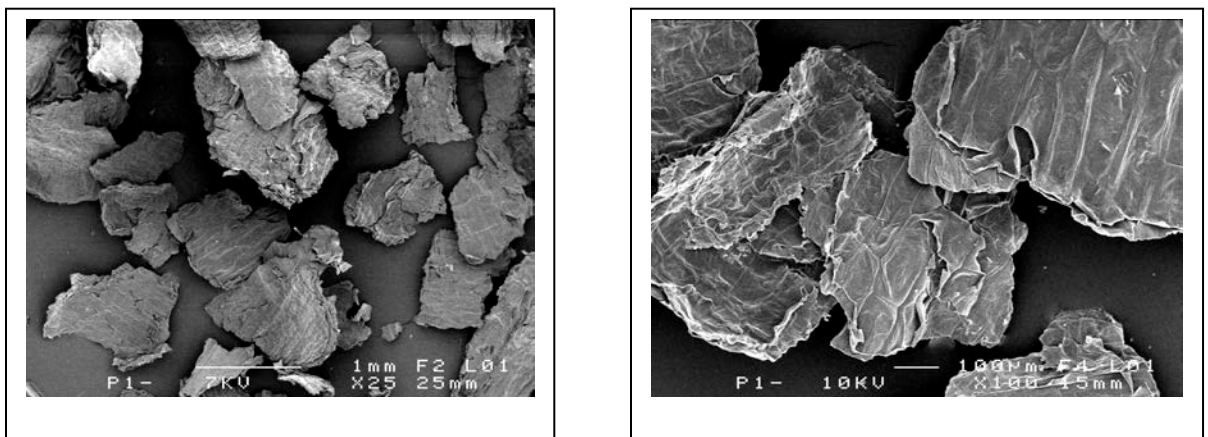


Figure IV.9 : Aspect de la surface de la pelure d'oignon à l'état traité.



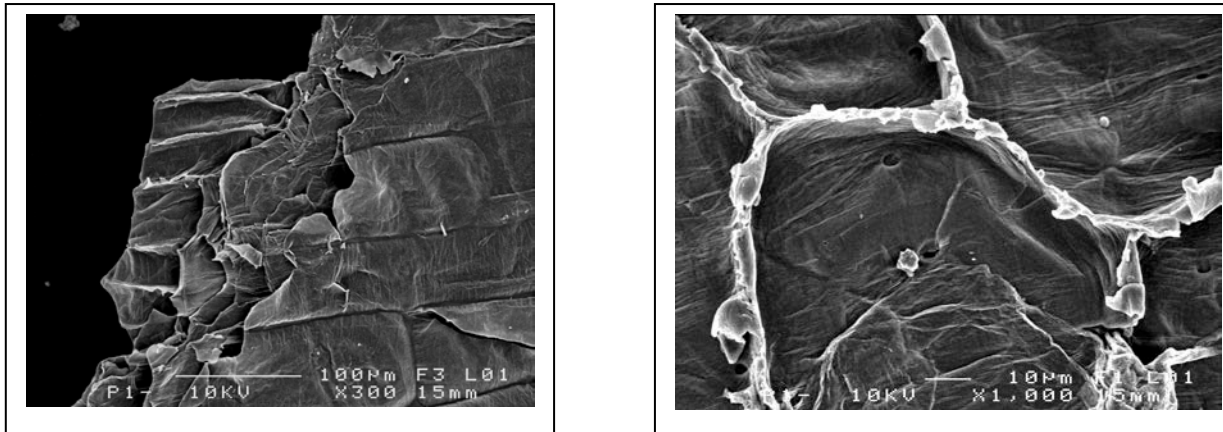


Figure IV.10: Aspect de la surface de la pelure d'oignon après adsorption.

#### IV.1.5. Protocole expérimental

Le dosage de chrome est réalisé selon un protocole dont le mode opératoire est détaillé en *annexe 3 (Protocole analytique pour le dosage de chrome VI)*. La courbe d'étalonnage portant l'absorbance en fonction de la concentration en chrome est une droite qui passe par l'origine et qui indique que la loi de **Beer –Lambert** représentée par l'équation ci-dessous est vérifiée (*Rodier, 2005*).

(IV.I)

$$A = \zeta . L . C$$

Avec :

A : Absorbance, elle est égale au logarithme du rapport de l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident sur l'intensité du faisceau lumineux émergent.

C : Concentration du corps absorbant dans la solution (mg/L).

L : Epaisseur de la cuve, la cuve utilisée a un centimètre d'épaisseur.

$\zeta$  : Coefficient d'absorbance. Sa valeur est fonction de la température, de la nature du colorant, de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'espèce considérée dans un solvant donné. Le spectrophotomètre utilisé est de marque **Jenway** et de type UV visible.

#### IV.1.6. Obtention des cinétiques

Les expériences sont réalisées en suspension agitée, dans un récipient de capacité d'un litre à l'intérieur duquel une solution de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) est mise en contact avec une quantité fixée du biosorbant. Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur

magnétique à une température et pH constants pendant 120 min. Des prélèvements de la solution sont effectués à des intervalles de temps réguliers. Les échantillons sont filtrés pour être analysés. Les concentrations résiduelles des ions chrome VI sont déterminées par spectrophotométrie.

Les résultats sont exploités en calculant la capacité de fixation et le rendement d'élimination en fonction du temps :

$$q_t = (C_0 - C_t) \left( \frac{V}{m} \right) \quad (\text{IV.2})$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

Avec,  $q$  : La capacité de fixation (mg/g) ;  $V$  : Le volume de la solution (L);  $m$  : La masse du biosorbant (g);  $C_t$  : Concentration résiduelle du chrome (VI) (mg/L);  $C_0$  : Concentration initiale de l'anion Cr (VI) (mg/L).

#### IV.1.7. Obtention des isothermes d'équilibre

Les essais d'isothermes d'équilibre sont réalisés en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre. Des quantités du biomatériau bien définies sont introduites dans chaque flacon, auxquelles nous ajoutons un même volume de la solution de dichromate de potassium de concentration variable allant de 10 à 150 mg/L. Ces flacons sont placés sur un agitateur magnétique avec une oscillation réglée à 300 tr/min pendant un temps de contact suffisant au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint. Par la suite le contenu du flacon est filtré. Les filtrats sont analysés par UV-Visible selon le même protocole analytique que l'établissement de la courbe d'étalonnage. L'analyse effectuée par spectrophotomètre permet de déterminer la concentration d'adsorbat à l'équilibre  $C_e$  (mg/L) dans la phase liquide, et pour calculer la concentration d'adsorbat dans la phase solide, l'équation (II.1) est appliquée.

Le rapport  $V/m$  est maintenu constant est égal à **10 g/L** pour l'ensemble des isothermes. Les isothermes d'équilibre sont réalisées à température ( $20 \pm 0,5$  °C) et à pH constant.

#### **IV.1.8. Conclusion**

L'amélioration des performances de fixation du métal sur la pelure est directement liée aux lavages avec les solutions acide et basique.

La paroi de la pelure d'oignon présente de nombreux sites potentiels de fixation des métaux, elle est riche en polysaccharides capables de fixer les métaux par leurs hydroxyles, carboxyles ou autres groupements nucléophiles tels que S-O ou N-H. Les fonctions carboxyles, les fonctions phénoliques sont, en règle générale, responsables du mécanisme d'échanges d'ions par complexation.

L'apparition des acides aminés (NH), après traitement chimique, contribue à activer la surface de la pelure.

L'analyse au microscope électronique à balayage a montré que la pelure d'oignon présente une structure homogène et en feuillet avec une faible porosité ce qui a conduit à une surface spécifique faible.

## IV.2. Etude paramétrique de l'adsorption

### IV.2.1. Introduction

L'étude paramétrique permet de fixer les conditions opératoires favorables à la meilleure rétention du chrome hexavalent sur la pelure d'oignon. Elle permet aussi de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu. Pour cela plusieurs paramètres doivent être pris en considération, il s'agit, en effet, d'étudier l'influence de :

- La masse de l'adsorbant ;
- La concentration initiale ;
- La taille des particules ;
- La vitesse d'agitation.

### IV.2.2. Résultats et discussion

#### IV.2.2.1. Temps de contact

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est déterminé par des expériences de cinétiques. L'étude cinétique est réalisée dans les conditions suivantes :

- |                                          |            |
|------------------------------------------|------------|
| ➤ La masse d'adsorbant                   | 1 g        |
| ➤ La vitesse d'agitation                 | 300 tr/min |
| ➤ Le diamètre des particules d'adsorbant | 1,125 mm   |
| ➤ pH du milieu                           | 4,96       |
| ➤ température du milieu                  | 22 °C      |

Au bout de 2 heures, en testant plusieurs concentrations initiales, la figure (IV.11) montre une stabilité pour la rétention, la variation de la capacité devient insignifiante. Le temps d'équilibre est influencé par la concentration initiale, l'équilibre est d'autant plus rapide que la concentration est faible. La concentration de 10 mg/L, se caractérise par une cinétique très rapide, l'équilibre est atteint au bout de quelques minutes, ce temps est multiplié par un facteur de 25 pour des concentrations plus fortes (ex.150mg/L). Des résultats similaires ont été trouvés par *A.K. Bhattacharya et al, 2008; HAN et al, 2008.*

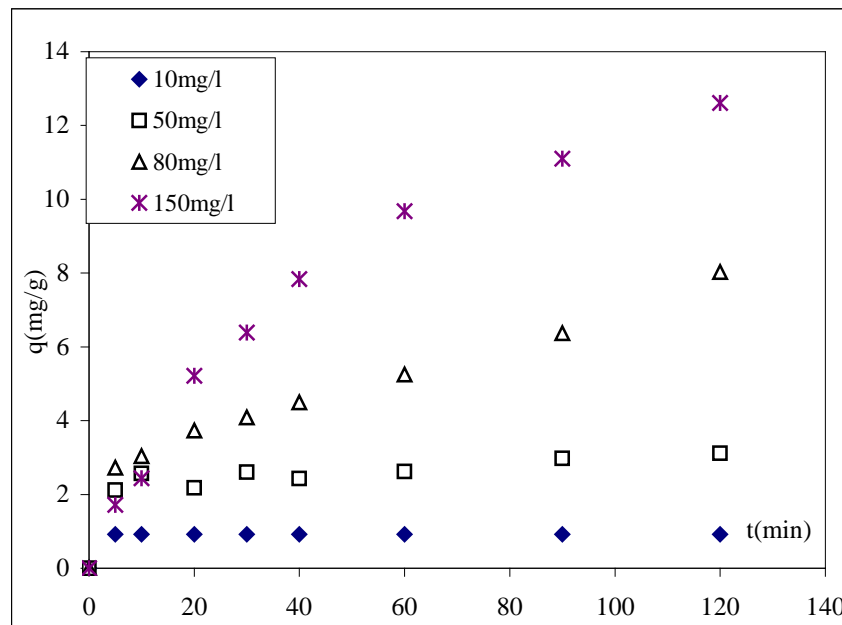


Figure IV.11: Effet du temps de contact.

#### IV.2.2.2. Effet du diamètre

L'étude de l'influence du diamètre moyen des particules sur la fixation du chrome est entreprise par le suivi de la cinétique d'adsorption pour différents diamètres de particules d'adsorbant (de 0,207 à 1,425 mm). Les autres paramètres sont maintenus constants :

- La masse d'adsorbant 1 g
- La vitesse d'agitation 300 tr/min
- La concentration initiale en polluant 100 mg/L.
- pH du milieu 4,96
- Température 22 °C

Les résultats de calcul des vitesses apparentes initiales, des capacités d'adsorption pour différents diamètres sont regroupés dans le tableau (IV.7). Les vitesses sont les pentes à l'origine des courbes  $q(t)$ .

Tableau IV.7 : Effet de la granulométrie sur la cinétique et la capacité de fixation.

Diamètre (mm)	1,425	1,125	0,9	0,65	0,407	0,207
$q_e$ (mg/g)	11,36	10,46	11,10	9,69	10,56	10,43
Vitesse initiale apparente (mg/g.min)	1,89	1,83	1,72	1,76	1,50	1,57

La taille des particules est un paramètre important dans les études d'une rétention par un matériau solide. L'étude de ce paramètre permet en particulier d'approcher les conditions limitantes de fixation en déterminant si le processus s'effectue en surface ou dans l'ensemble de la particule. Les résultats obtenus, en faisant varier le diamètre montrent que la taille des particules n'a pas d'effet ni sur la capacité de fixation ni sur la cinétique. Ceci indique que le transfert de masse interne ne joue pas un rôle dans le processus global d'adsorption, (Faiset J-F, 2000).

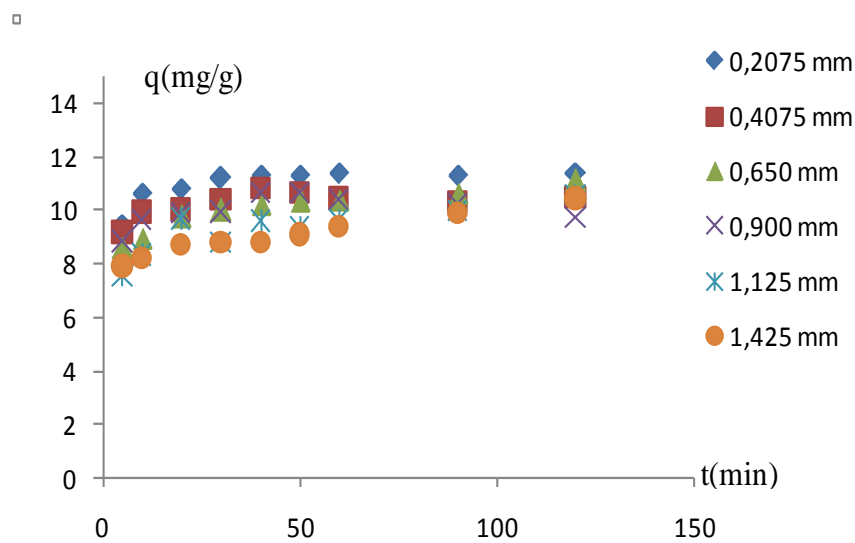


Figure IV.12: Effet du diamètre des particules sur la cinétique de fixation du Chrome VI.

#### IV.2.2.3. Effet de la concentration Initiale en chrome VI

La concentration du polluant est un paramètre déterminant pour estimer la capacité d'adsorption. Pour cela des solutions à différentes concentrations sont préparées. Les concentrations utilisées sont 10, 50, 80, 100, 150, 200 mg/L.

Les autres conditions sont maintenues constantes :

- La masse d'adsorbant 1 g
- La vitesse d'agitation 300 tr/min
- Le diamètre des particules d'adsorbant 1,125 mm
- pH du milieu 4,96

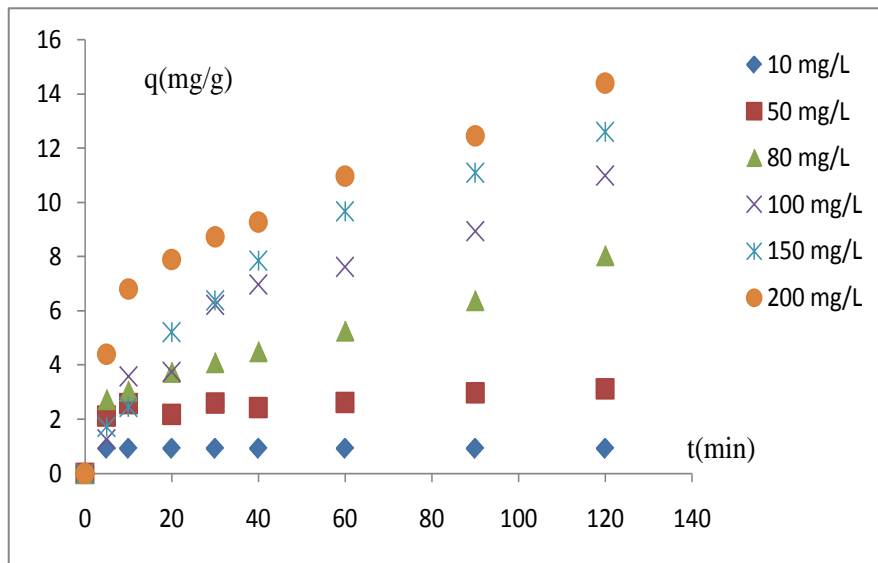
➤ Température

22°C

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau (IV.8) et représentés par la figure (IV.13).

**Tableau IV.8 :** Effet de la concentration initiale sur la cinétique et la capacité de fixation.

Concentration (mg/l)	10	50	80	100	150	200
$q_e$ (mg/g)	0,92	3,12	8,03	10,98	12,7	14,4
Vitesse initiale apparente (mg/g.min)	0,183	0,424	0,545	0,252	0,343	0,88
Taux d'élimination (%)	100	71,04	92,52	92,09	79,71	67,80



**Figure IV.13 :** Effet de la concentration initiale sur la capacité de fixation.

D'après les courbes obtenues (Fig.IV.13), la quantité adsorbée du chrome hexavalent augmente avec l'augmentation de la teneur initiale en chrome. Les solutions concentrées sont plus ionisées, ce qui implique l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution et facilite la diffusion des ions dans l'adsorbant. De plus, une concentration initiale élevée augmente la force d'entraînement des ions métalliques qui vaincra toute la résistance au transfert de masse établi entre la solution aqueuse et les particules adsorbantes résultant d'une grande probabilité de collisions entre les ions Cr (VI) et l'adsorbant. De l'autre côté, la

Chapitre IV : Etude en discontinu

fixation du chrome (VI) peut être limitée par le degré de saturation des groupements fonctionnels, l'équilibre d'adsorption est donc atteint plus tardivement lorsque la concentration initiale augmente (fortes concentrations). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature (*Emine et al, 2006*).

Les calculs effectués dans le tableau (IV.8) montrent que la vitesse initiale croît avec la concentration initiale. A noter, un rendement de 100% est obtenu avec la concentration de 10 mg/L.

IV.2.2.4. Effet de la masse

Pour mettre en valeur l'importance de ce paramètre dans le processus d'adsorption, des essais ont été réalisés pour des masses allant de 0,5 à 3 g en maintenant les autres paramètres opératoires constant.

- La concentration initiale en Cr VI                    100 mg/L
- La vitesse d'agitation                                    300 tr/min
- Le diamètre des particules d'adsorbant            1,125 mm
- pH du milieu                                                4,96
- Température                                                22°C

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures suivantes :

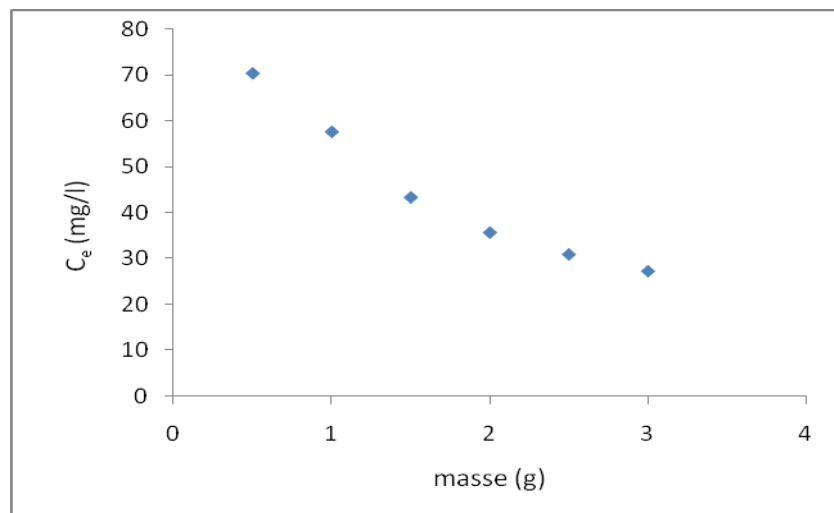
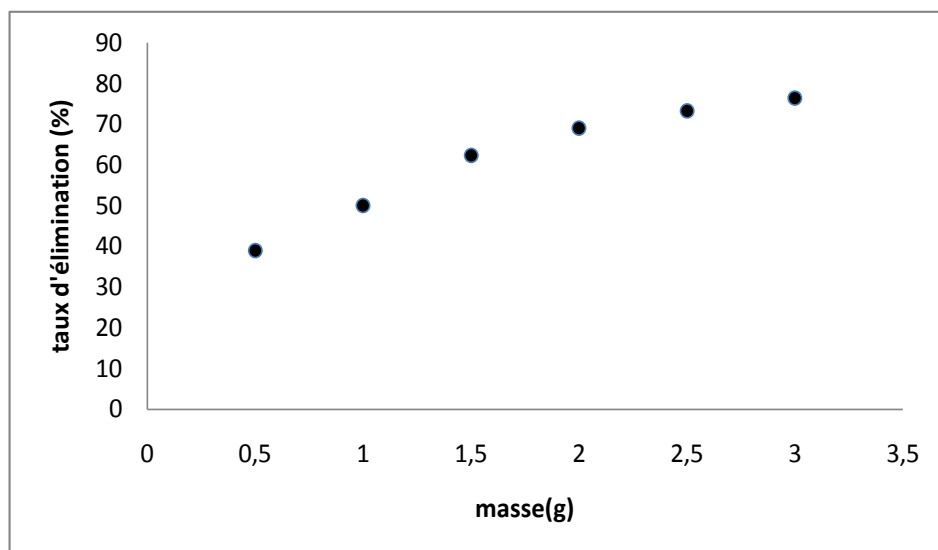


Figure IV.14 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du chrome VI



**Figure IV.15 :** Evolution du rendement d'élimination en fonction de la masse de l'adsorbant.

D'après la **figure (IV.14)**, une augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une réduction de la concentration résiduelle du Cr (VI) dans la solution, ce qui conduit à l'augmentation du taux d'élimination du Cr (VI) (Figure IV.15)

Ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface d'échange de l'adsorbant et donc du nombre de sites actifs capables de fixer le polluant.

Un palier horizontal commence à apparaître à partir d'une masse d'adsorbant de **3 g**. Au delà de cette valeur, la masse d'adsorbant semble n'avoir aucun effet sur le taux d'élimination. Ceci peut être attribué à la diminution d'ions métalliques en solution. Une observation similaire a été précédemment rapportée par plusieurs chercheurs, tels que les travaux effectués par **Han Runping et al, 2008**.

Les valeurs de la concentration d'équilibre et du taux d'élimination pour les différentes masses d'adsorbant sont regroupées dans le **tableau (IV.9)**.

**Tableau IV.9:** Effet de la masse sur l'élimination du chrome hexavalent de la solution.

Masse (g)	$C_e$ (mg/l)	Taux d'élimination (%)
0,5	70,38	38,89
1	57,63	49,96
1,5	43,32	62,39
2	35,64	69,05
2,5	30,87	73,19
3	27,21	76,37

#### IV.2.2.5. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre hydrodynamique important dans le processus d'adsorption solide/liquide en système batch. En effet l'agitation a pour but de réduire l'épaisseur du film limite qui s'établit autour des particules d'adsorbant, et de maintenir ces dernières en suspension.

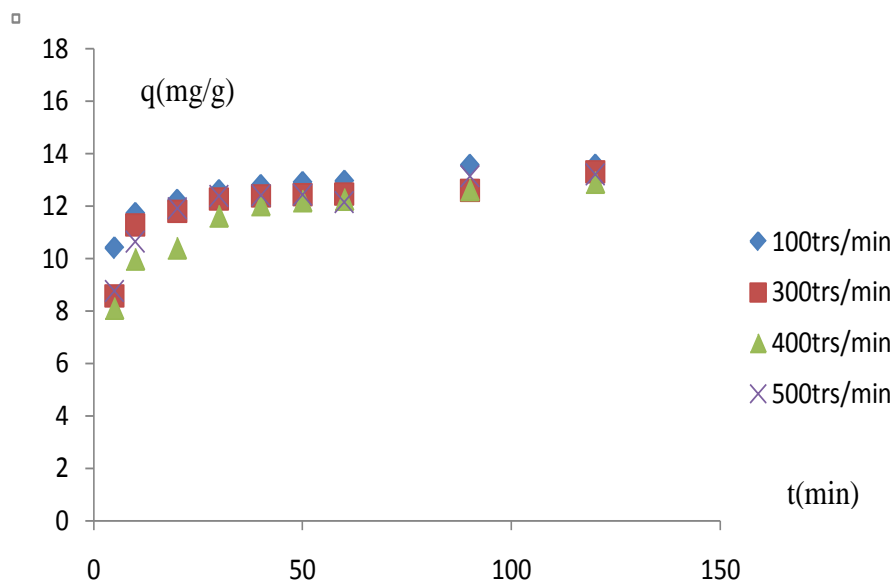
La figure suivante montre les résultats expérimentaux obtenus à partir d'une série d'expériences effectuées avec des vitesses d'agitation allant de 100 à 500 tr/min. Les autres paramètres, maintenus constants, sont fixés à :

- La masse d'adsorbant 1 g
- La concentration initiale en polluant 100 mg/L
- pH du milieu 4,96
- Température 22°C
- Diamètre 1,125mm

D'après les résultats regroupés dans le tableau (IV.10), il ressort que la vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur la capacité de rétention du chrome hexavalent. Il semble, aussi, que la cinétique est insensible à l'agitation.

**Tableau IV.10 :** Effet de l'agitation sur la cinétique et la capacité de fixation du Cr VI.

Vitesse d'agitation (tr/min)	100	300	400	500
$q_e$ (mg/g)	12,94	12,46	12,25	12,15
Vitesse initiale apparente (mg/g.min)	2,07	1,71	1,61	1,75



**Figure IV.16:** Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de fixation.

Les courbes  $q(t)$  sont presque toutes confondues ; ceci indique que l'étape de transfert de masse externe ne joue pas un rôle sur le processus global de la rétention du chrome VI par le biosorbant.

Ces résultats sont en accord avec les résultats de *Mehmet et al, 2005*, qui ont trouvé que la vitesse d'agitation n'a aucune influence sur la capacité de fixation.

#### IV.2.2.6. Conclusion

Les performances de fixation du Cr(VI) sont étudiées dans une double optique : connaissance des capacités globales de fixation à l'équilibre, mais également, étude des cinétiques et optimisation des conditions d'adsorption en fonction de certains paramètres tels que : la masse, l'agitation, la granulométrie et la concentration initiale.

Dans le domaine des concentrations explorées, la pelure d'oignon est très efficace pour éliminer le chrome hexavalent, son aptitude à éliminer complètement le chrome est remarquée aux faibles concentrations.

La faible porosité de la pelure, la rapidité des cinétiques, la non sensibilité des cinétiques vis-à-vis de l'agitation et de la taille, indiquent que la fixation est surfacique. Ces résultats seront confirmés plus loin, *via* une modélisation des cinétiques.

### IV.3. Etude de l'isotherme d'équilibre

#### IV.3.1. Introduction

L'adsorption est souvent un processus décrit en termes d'isothermes qui représentent la relation entre la concentration d'un polluant dans une solution et la quantité adsorbée à une température constante. Ces isothermes sont employées pour établir la capacité maximale de fixation des métaux sur des adsorbants. Cette capacité est déterminée à base de résultats expérimentaux obtenus à différentes conditions expérimentales.

Les isothermes d'adsorption sont données en représentant la variation de  $q_{e,exp}$  en fonction de  $C_e$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.17)

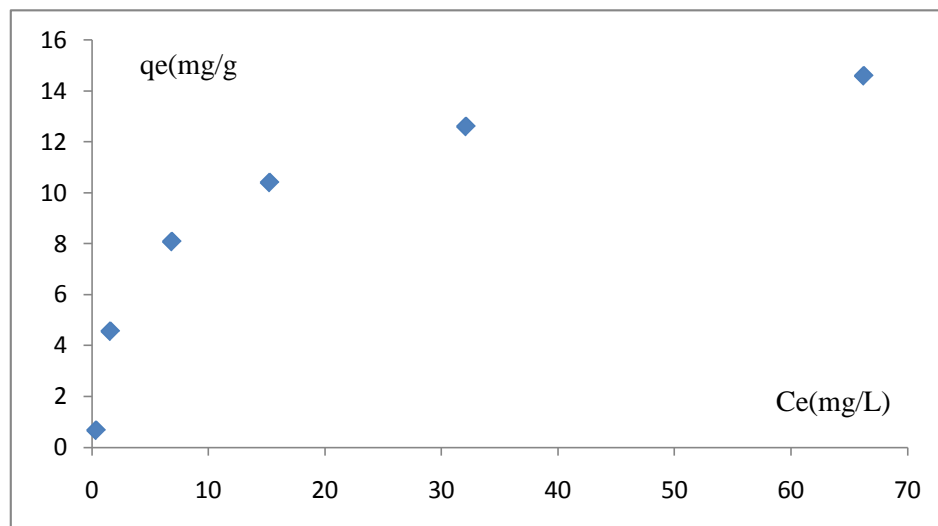


Figure IV.17 : Isotherme d'équilibre de l'adsorption du chrome VI par la pelure d'oignon à  $T=22^{\circ}C$

Nous remarquons une augmentation rapide de la capacité de fixation du Cr VI pour les faibles concentrations d'équilibre, un palier de saturation apparaît aux concentrations d'équilibre élevées, traduisant une adsorption en monocouche jusqu'à la saturation des sites.

#### IV.3.2. Application des modèles d'équilibre

Les paramètres d'équilibres sont déterminés par la modélisation du phénomène en ajustant les données expérimentales aux modèles de **Langmuir**, **Freundlich**...etc. à deux paramètres et aux équations à trois paramètres de **Sips**, **Redlich- Peterson**. La précision sur les paramètres empiriques est vérifiée par deux méthodes d'analyse : La régression linéaire et

la régression non linéaire ainsi qu'une analyse statistique complétée par une analyse graphique pour tirer le modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales.

#### IV.3.2.1. Vérification de l'isotherme de Freundlich

L'ajustement des données expérimentales au modèle de Freundlich, sous ses formes linéaires et non – linéaires conduit aux résultats regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.11** : Paramètres de l'isotherme de **Freundlich**.

	<i>Régression linéaire</i>	<i>Régression non linéaire</i>
$R^2$	0,889	0,95
$k_f$	2,43	$3,63 \pm 0,56$
$1/n$	0,461	$0,32 \pm 0,04$

La régression non linéaire a amélioré le lissage des points expérimentaux, ceci est vérifié par un coefficient de régression plus élevé par rapport à celui de la forme linéaire. La valeur de  $R^2$  reste insuffisante pour valider le modèle.

#### IV.3.2.2. Vérification de l'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est représenté sous cinq formes linéaires déjà citées. A partir des valeurs expérimentales de  $C_e$  et  $q_e$ , nous calculons, au moyen des régressions linéaire et non linéaire les valeurs de  $b$  et  $q_{max}$ . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau IV.12 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir.

<i>Première forme linéaire</i>		
$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	$R^2$
14,70	0,21	0,99
<i>Deuxième forme linéaire</i>		
$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	$R^2$
14,49	0,16	0,98
<i>Troisième forme linéaire</i>		
$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	$R^2$
4,28	0,07	0,77
<i>Quatrième forme linéaire</i>		
$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	$R^2$
3,27	-0,059	0,77
<i>Cinquième forme linéaire</i>		
$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	$R^2$
15,06	0,20	0,99
<i>Régression non linéaire</i>		
$q_{\max}$ (mg/g)	b (l/mg)	$R^2$
13,42±1,29	0,19±0,079	0,93

La régression non linéaire n'a pas amélioré le lissage des points expérimentaux ( $R^2=0,93$ ). Les coefficients de régression les plus élevés sont obtenus avec les formes linéaires 1, 2 et 5. Ce résultat montre que le mode de la linéarisation influe sur l'estimation des paramètres. Les valeurs calculées de  $q_{\max}$  et  $b$  sont fonction du mode de la linéarisation.

#### IV.3.2.3. Vérification du Modèle de Dubinin-Radushkevich

Les résultats de ce modèle sont regroupés dans le tableau (IV.13) suivant :

Tableau IV.13 : Paramètres de l'isotherme d'équilibre de *Dubinin-Radeshkevich*.

	Formes linéaires de l'isotherme Dubinin-Radeshkevich
<b>Ln (<math>q_{mDR}</math>)</b>	1,698
<b>R<sup>2</sup></b>	0,92
<b><math>q_{mDR}</math> en (mg/g)</b>	5,4637
<b>E en (kJ/mol)</b>	2,004

Selon les résultats obtenus par la linéarisation de ce modèle, le coefficient de régression est trop faible pour pouvoir le valider ou discuter ses paramètres.

#### IV.3.2.4. Vérification de l'isotherme de Redlich – Peterson

Les paramètres de l'isotherme de Redlich –Peterson déterminés par le biais de la régression non linéaire sont récapitulés dans le tableau (IV.14).

Tableau IV.14 : Paramètres de l'isotherme de Redlich-Peterson.

$q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$n$	$R^2$
5,55±1,69	1,42 ±1,47	0,78±0,07	0,98

Le modèle de *Redlich-Peterson* ne représente pas parfaitement les résultats expérimentaux, vu la faible valeur de  $q_{max}$ . Calculée par ce modèle. Malgré que le coefficient de régression est élevé.

#### IV.3.2.5. Vérification de l'isotherme de Sips

Le tableau suivant regroupe les résultats de l'ajustement des données expérimentales, ainsi que les paramètres d'équilibre.

Tableau IV.15 : Paramètres de l'isotherme d'équilibre de Sips.

$q_{max}$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$n$	$R^2$
17,43±2,3	0,21±0,04	0,26±0,14	0,99

## Chapitre IV : Etude en discontinu

Le modèle de Sips donne une description très satisfaisante de l'expérimentation. Son coefficient de régression non linéaire est très proche de celui de Langmuir avec une légère différence dans les paramètres. Pour discriminer entre les modèles à deux et à trois paramètres, nous avons complété cette analyse par : le calcul des sommes des écarts relatifs et par une représentation graphique des modèles dans un même diagramme.

## IV.3.3. Analyse statistique

La limitation au calcul du coefficient de régression dans les études de modélisation des isothermes d'équilibre est insuffisante pour déterminer les paramètres optimisés du modèle et le valider. *Zhou (1998) et Chabani (2008)* ont montré que le coefficient de corrélation ne joue pas un rôle important dans la validation ou l'invalidation d'un modèle.

L'analyse statistique effectuée à l'aide de la fonction d'erreur ci-dessous conduit aux résultats regroupés dans le tableau (IV.16):

La somme des écarts relatifs au carré :

$$SUM = \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,cal}} \right)^2$$

Tableau IV.16: Analyse statistique.

La somme des écarts relatifs SUM				
<i>Sips</i>	<i>Langmuir (Forme 1)</i>	<i>Langmuir (forme 5)</i>	<i>Langmuir (forme 2)</i>	<i>Freundlich non linéaire</i>
1.422	0.892	0.887	0.687	3.347

D'après le tableau (IV.16), la non applicabilité de l'isotherme de Freundlich apparaît clairement avec des valeurs élevées de *SUM*. Parmi les équations donnant des  $R^2$  supérieurs à 98%, *le modèle de Sips* se trouve *déclasser* et *la forme 2 de l'équation de Langmuir* se *repositionne en première place*, ce résultat est en contradiction avec les valeurs de  $R^2$ , et nous ne pouvons pas conclure sur le modèle le plus approprié à décrire l'isotherme expérimentale.

## IV.3.4. Analyse graphique

L'analyse graphique qui consiste à présenter, sur un même diagramme, les isothermes calculées selon *Langmuir (formes 1,2 et 5)*, *Freundlich et Sips* est illustrée par la figure (IV.18). Les résultats montrent que les points expérimentaux sont proches des courbes théoriques de Sips et Langmuir (Formes 1 et 5) ce qui est en accord avec les valeurs de  $R^2$ . La courbe la plus proche de l'expérimentation est bien celle de Sips. L'analyse graphique a pu discriminer entre les différentes équations et permet de dégager le modèle de Sips comme étant le plus représentatif des données expérimentales.

La nature de l'adsorption est déterminée par le calcul du facteur de séparation défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (IV.7)$$

Les valeurs de  $R_L$  calculées sont comprises entre 0 et 1 sous toutes les conditions expérimentales indiquent une adsorption favorable avec pratiquement pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Les mêmes résultats ont été rapportés par *Mustafa et al (1997)* dans leur étude qui porte sur l'adsorption du chrome hexavalent par *l'Amberlite IRA400*.

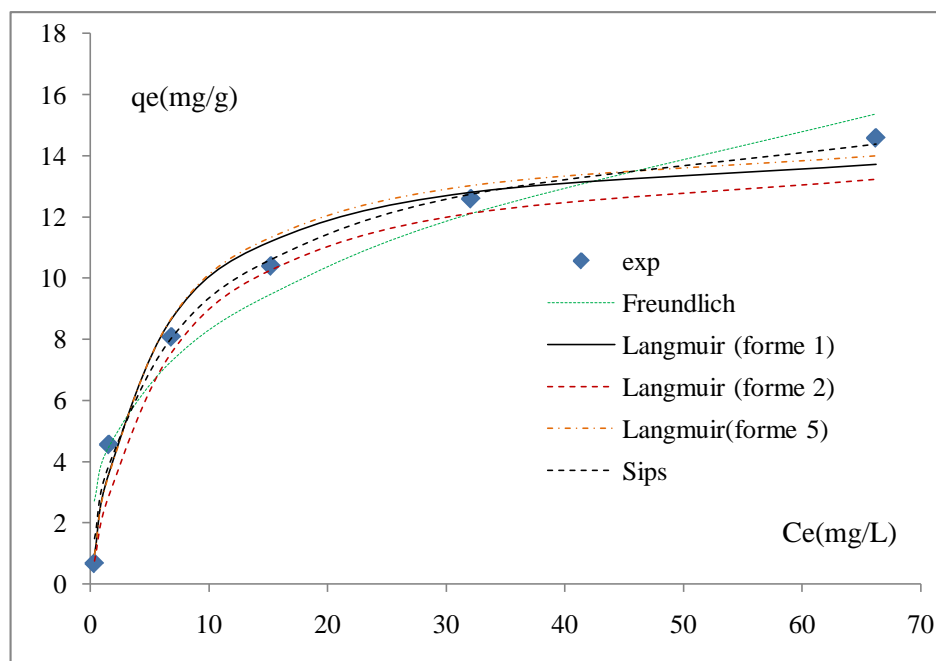


Figure IV.18 : Isotherme expérimentale et simulée selon l'analyse graphique.

## IV.3.5. Comparaison de la capacité d'adsorption du Cr (VI) des différents adsorbants

La capacité maximale d'adsorption de la pelure d'oignon pour l'élimination du chrome hexavalent est comparée à celle des différents adsorbants trouvés dans la littérature, cette comparaison est représentée dans *le tableau (IV.17)*. Parmi les biomatériaux d'origine végétale, la pelure d'oignon peut susciter un intérêt particulier, vu son efficacité à retenir le chrome hexavalent sans passer par une longue et coûteuse préparation.

*Tableau IV.17: Comparaison de la capacité d'adsorption à l'équilibre des différents biosorbants pour l'élimination du chrome hexavalent.*

<i>Adsorbants</i>	<i><math>q_{max}</math> (mg/g)</i>	<i>Références</i>
La peau d'amande	10,62	(Selomulya et al,1994)
Cactus	7,08	(Selomulya et al,1994)
Boue de charbon	25,06	(Kobyta et al, 2004)
Charbon	6,78	(Selomulya et al,1994)
Coquille de noisette	17,7	(Sharma et al, 1993)
Combouis de moulin à papier	7,4	(Rytwo et al, 2005)
Charbon activé par perte de sago	5,78	(schmuhl et al, 2001)
Poussiere du ciel	15,82	(Selomulya et al,1994)
Ecorce de Neem	19,6	(Vennilamini et al 2005)
Combouis de clarifier	26,31	(Vennilamini et al 2005)
Centre de cosse de riz	25,64	(Vennilamini et al 2005)
Alumine activée	25,57	(Vennilamini et al 2005)
Terre à foulon	23,58	(Vennilamini et al 2005)
Cendres volantes	23,86	(Vennilamini et al 2005)
<b><i>Pelure d'oignon</i></b>	<b><i>17,43</i></b>	<b><i>Notre étude</i></b>

#### **IV.3.6. Conclusion**

L'étude d'équilibre a permis de conclure ce qui suit :

- L'isotherme obtenue expérimentalement est caractérisée par une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration, et un palier horizontal où la quantité adsorbée ne varie plus avec la concentration traduisant la saturation de la pelure d'oignon et la formation d'une monocouche.
- Les cinq formes linéaires de l'isotherme de Langmuir ainsi que la régression – non linéaire ne donnent pas les mêmes résultats. La régression non linéaire n'améliore pas la qualité du lissage des points expérimentaux dans le cas du modèle de Langmuir.
- Le facteur de séparation  $R_L$  compris entre 0 et 1 dans les conditions étudiées indique une adsorption favorable.
- Le modèle de Sips, à trois paramètres, est dégagé comme étant le plus représentatif de l'isotherme expérimentale.

#### IV.4. Modélisation de la cinétique de sorption

##### IV.4.1. Introduction

L'objectif de cette partie est d'appliquer aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption du Chrome VI sur la pelure d'oignon. L'approche expérimentale a montré que les réactions surfaciques présentent l'étape limitante et que le mécanisme physique n'a pas une forte importance dans le processus global de la sorption. Les modèles appliqués vont confirmer ou infirmer ce résultat.

##### IV.4.2. Théorie

Dans un système hétérogène la rétention par un solide se fait en plusieurs étapes :

La première étape est le transfert du soluté du sein de la solution vers la surface de la particule, la deuxième est la diffusion dans la particule jusqu'aux sites actifs, et la dernière étape est la réaction d'adsorption, de complexation ou de réduction.

L'étape la plus lente imposera sa vitesse au processus global, la connaissance de cette ou ces étapes est primordiale pour un praticien.

Plusieurs modèles mathématiques sont appliqués pour décrire les cinétiques de rétention. Pour déterminer les paramètres cinétiques, des modèles mathématiques simples qui traitent chaque étape indépendamment, à savoir le modèle de Spahn et Schlünder, le modèle de Ho et Mckay, le modèle de Weber et Morris ... etc. sont appliqués.

##### IV.4.2.1. Etude du mécanisme physique

L'importance de la diffusion interne ou de la diffusion externe, par rapport au transfert de masse global, est évaluée en employant les modèles de *Morris & Weber (1962)*, *Vermeulen (1984)* et *Urano & Tachikawa (1991)* pour la diffusion intraparticulaire et le modèle de *Spahn & Schlünder (1975)* pour la diffusion externe.

La constante de vitesse de fixation peut être corrélée au coefficient de diffusion dans le film ( $D_f$ ) selon l'expression suivante proposée par Battacharya (1984) :

$$D_f = 0.23 \frac{R_p}{t_{1/2}} \sigma \frac{q_e}{C_0} \quad (\text{IV.8})$$

Une valeur de  $D_f$  comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  implique que le transfert de masse externe ou dans le film est l'étape limitante.

Si la diffusion poreuse est limitante,  $D_p$  doit se situer entre  $10^{-11}$  et  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  :

$$D_p = 0.03 \frac{R_p^2}{t_{1/2}} \quad (\text{IV.9})$$

Nous constatons d'après le tableau (IV.18) que toutes les valeurs de  $D_f$  calculées sont inférieures à  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Ce qui explique que le transfert de masse externe ou dans le film n'est pas l'étape limitante dans le processus global de la rétention du chrome (VI) par la pelure d'oignon.

Les valeurs du *coefficient de diffusion poreuse* sont *supérieures* à  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , montrent, également, que la diffusion poreuse n'est pas l'étape limitante. A noter que la diffusion interne peut se faire selon deux modes : une diffusion superficielle et une diffusion poreuse.

Tableau IV.18 : Les valeurs de  $D_f$  et  $D_p$  pour les différents paramètres :

Paramètres		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$t_{1/2}$ (min)	$D_f \cdot 10^9$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)
Concentration initiale (mg/l)	10	0,916	2,5	8,589	$6,328 \cdot 10^{-07}$
	50	3,118	1,6	9,191	$9,492 \cdot 10^{-07}$
	80	8,030	26,5	0,752	$5,969 \cdot 10^{-08}$
	100	10,980	27	0,735	$5,859 \cdot 10^{-08}$
	150	12,608	28,5	0,603	$5,550 \cdot 10^{-08}$
	200	14,389	12	1,218	$1,318 \cdot 10^{-07}$
Diamètre (mm)	1,425	11,366	3	7,042	$8,460 \cdot 10^{-07}$
	1,125	10,461	2,8	5,482	$5,650 \cdot 10^{-07}$
	0,900	11,102	3,2	4,073	$3,164 \cdot 10^{-07}$
	0,650	9,694	2,8	2,935	$1,886 \cdot 10^{-07}$
	0,407	10,564	3,5	1,602	$5,916 \cdot 10^{-08}$
	0,207	10,427	1,8	1,564	$2,975 \cdot 10^{-08}$
Vitesse d'agitation (tr/min)	100	13,560	2,9	6,861	$5,455 \cdot 10^{-07}$
	300	13,300	3,6	5,421	$4,394 \cdot 10^{-07}$
	400	12,907	3,7	5,119	$4,275 \cdot 10^{-07}$
	500	13,220	3,2	6,062	$4,943 \cdot 10^{-07}$

#### IV.4.2.1.1. Transfert de masse interne

Afin de mieux comprendre les phénomènes diffusionnels, les données expérimentales sont ajustées aux modèles suivants :

- Modèle Weber et Morris.
- Modèle d'Urano- Tachikawa.
- Modèle de Vermeulen.

Chapitre IV : Etude en discontinu

1. Modèle de Weber et Morris

Ce modèle consiste à tracer la capacité de fixation  $q_t$  en fonction du  $t^{0,5}$  pour les premiers instants. L'équation caractéristique de ce modèle est :

$$q_t = K_i t^{0,5} + C \quad (IV.10)$$

Ce tracé permet d'évaluer la constante de diffusion intraparticulaire  $k_i$  et de montrer l'importance de la diffusion interne dans le processus global. Si la courbe est linéaire, les premiers instants, et passe par l'origine, ceci implique que les deux diffusions interne et externe sont importants.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV.19). Les faibles valeurs de  $R^2$  et des ordonnées à l'origine loin de zéro implique que les deux diffusions sont négligeables.

Tableau IV.19 : Vérification du modèle de Weber-Morris avec les paramètres étudiés.

paramètres				Modèle de Weber et Morris	
Masse (g)	Diamètre (mm)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Concentration (mg/L)	$R^2$	C
1	1,125	300	10	0,349	0,529
			50	0,643	1,13
			80	0,965	0,644
			100	0,603	-0,126
			150	0,984	-0,516
			200	0,959	1,659
1	1,425	300	100	0,481	5,725
	1,125			0,603	5,49
	0,9			0,576	4,801
	0,65			0,432	5,398
	0,407			0,6	4,308
	0,207			0,608	4,195
1	1,125	100	100	0,563	6,075
		300		0,603	5,458
		400		0,688	4,74
		500		0,624	5,351

## 2. Modèle d'Urano et Tachikawa

Le coefficient de diffusion effectif est déterminé en ajustant les données expérimentales avec le modèle **d'Urano- Tachikawa**. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.20: Vérification du Modèle d'Urano et Tachikawa

Paramètres		Modèle d'Urano- Tachikawa		
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,theo}$ (mg/g)	$R^2$
Concentration initiale (mg/l)	10	0,916	-	-
	50	3,118	4,747	0,769
	80	8,030	12,227	0,976
	100	10,980	17,055	0,982
	150	12,608	20,416	0,979
	200	14,389	22,813	0,988
Diamètre (mm)	1,425mm	11,366	15,303	0,018
	1,125mm	10,461	14,309	0,017
	0,9mm	11,102	15,701	0,007
	0,65mm	9,694	12,168	0,274
	0,407mm	10,564	14,689	0,016
	0,207mm	10,427	14,746	0,004
Vitesse d'agitation (tr/min)	100trs/min	13,560	21,498	0,073
	300trs/min	13,300	18,493	0,014
	400trs/min	12,907	18,577	0,02
	500trs/min	13,220	19,377	0,22

L'examen du tableau montre des  $R^2$  faibles et des capacités d'adsorption prédites par le modèle très loin de celles mesurées expérimentalement. Ce qui veut dire que le modèle ne décrit pas les données expérimentales.

### 3. Modèle de Vermeulen

Le coefficient de diffusion effectif est déterminé en ajustant les données expérimentales avec le modèle de **Vermeulen**, ce paramètre est significatif si seulement si, Les coefficients de corrélation sont élevés. Le tableau (IV.21) regroupe les résultats de l'ajustement. Pour chaque série d'expérimentation, les valeurs expérimentales ne s'ajustent pas avec le modèle de Vermeulen, cela est apparent même sur les coefficients de régression obtenus.

Tableau IV.21: Vérification du Modèle de Vermeulen

Paramètres		Modèle de vermeulen		
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,theo}$ (mg/g)	$R^2$
Concentration initiale (mg/l)	10	0,916	-	-
	50	3,118	1,714	0,042
	80	8,030	3,709	0,146
	100	10,980	6,037	0,181
	150	12,608	8,469	0,216
	200	14,389	8,884	0,148
Diamètre (mm)	1,425	11,366	-	0,018
	1,125	10,461	-	0,017
	0,9	11,102	-	0,007
	0,65	9,694	-	0,018
	0,407	10,564	-	0,016
	0,207	10,427	-	0,004
Vitesse d'agitation (tr/min)	100	13,560	11,782	0,073
	300	13,300	-	0,014
	400	12,907	7,097	0,02
	500	13,220	8,162	0,022

## Chapitre IV : Etude en discontinu

## IV.4.2.1.2. Transfert de masse externe

L'importance du rôle joué par le transfert de masse externe est mise en évidence par application du modèle de *Spahn et Schlünder* dont le principe est détaillé dans la partie théorique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (IV.22). Les valeurs des coefficients de corrélation sont très faibles pour valider ce modèle. Ceci signifie que la diffusion extra-particulaire est une étape négligeable. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de l'étude paramétrique puisque le protocole expérimental est réalisé sous une bonne agitation. Nous pouvons dire que le processus d'adsorption du Cr(VI) par la pelure d'oignon est gouverné par les réactions en surface.

*Tableau IV.22: Evaluation de l'importance du transfert de masse externe par application du modèle de Spahn et Schlünder*

<i>Concentration initiale (mg/L)</i>	<i>Diamètre (mm)</i>	<i>Vitesse d'agitation (tr/min)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
10	<b>1,125</b>	<b>300</b>	0,144
50			0,592
80			0,909
100			0,95
150			0,985
200			0,917
<b>100</b>	1,425mm	<b>300</b>	0,453
	1,125mm		0,285
	0,9mm		0,863
	0,65mm		0,094
	0,407mm		0,756
	0,207mm		0,982
<b>100</b>	<b>1,125</b>	100	0,715
		300	0,805
		400	0,745
		500	0,745

#### IV.4.3. Phénomènes surfaciques ou mécanisme chimique

Dans le cas où les phénomènes surfaciques (réactions chimiques) telles l'adsorption, les réactions de complexation, de dissociation ou de réduction sont dominants, l'ajustement des données expérimentales aux équations proposées par *Lagergreen et Ho* donnerait des coefficients de corrélation proche de un. Pour la validation du modèle approprié, nous avons utilisé les deux méthodes d'analyse (régressions linéaire et non linéaire), calculé SUM et représenté les données expérimentales avec les données théoriques dans un même graphe.

*Modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergreen (1889) sous forme non linéaire*

$$q_t = q_e \left( 1 - 10^{-\frac{k_1 t}{2.3}} \right) \quad (\text{IV.14})$$

*Modèle cinétique du pseudo second ordre (Ho, 1998) sous forme non linéaire*

$$q_t = q_e \frac{q_e K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (\text{IV.15})$$

D'après le tableau (IV.23), le modèle du pseudo second ordre, exploité par régression linéaire donne les  $R^2$  les plus élevés par rapport à ceux donnés par la régression non linéaire. Les plus faibles valeurs de  $SUM_2$  correspondent aux paramètres cinétiques du modèle d'ordre deux, déterminés par régression non linéaire. Les deux analyses ne convergent pas vers le même résultat. Pour tirer une conclusion tranchante sur la méthode d'analyse, nous avons comparé les valeurs de  $q_e$  calculées à partir du modèle et  $q_e$  expérimentales. Les valeurs de  $q_e$  obtenues par régression non linéaire sont presque similaires à celles obtenues expérimentalement. De plus l'analyse graphique (figures IV.19 ; IV.20 ; IV.21) montrent que les points expérimentaux sont très proches du modèle du pseudo second ordre dont les paramètres cinétiques sont obtenus par régression non linéaire.

Nous pouvons dire que la rétention du chrome (VI) suit une cinétique d'ordre deux et que la régression non linéaire permet l'acquisition des paramètres cinétiques avec une meilleure précision.

**Tableau IV.23 : Détermination de l'ordre de la réaction selon les modèles ( pseudo premier ordre et pseudo second ordre).**

paramètres		pseudo Premier ordre										Pseudo second ordre							
		Linéaire					Non Linéaire					Linéaire				Non Linéaire			
		$q_{e,exp}$	$q_{e1}$	$k_1$	$R^2$	SUM	$q_{e1}$	$K_2$	$R^2$	SUM	$q_{e,exp}$	$q_{e1}$	$K_2$	$R^2$	SUM	$q_{e1}$	$K_2$	$R^2$	SUM
Concentration (mg/L)	10	0,92	-	-	-	-	-	-	-	-	0,92	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	3,12	-	-	-	-	2,660	0,316	0,91	0,070	3,12	3,194	0,045	0,98	0,238	2,814	0,193	0,933	0,070
	80	8,03	6,324	0,0138	0,942	2,307	8,233	0,0051	0,89	4,030	8,03	8,771	0,004	0,92	0,373	8,233	0,005	0,892	0,335
	100	10,98	9,727	0,0184	0,959	0,704	10,625	0,025	0,96	0,152	10,98	18,181	0,001	0,98	0,359	13,996	0,0016	0,974	0,146
	150	12,7	12,38	0,023	0,998	0,075	13,154	0,022	0,99	0,049	12,7	15,873	0,003	0,97	2,839	18,015	0,0010	0,997	0,042
	200	14,4	10,96	0,0184	0,952	2,128	12,519	0,050	0,905	0,278	14,4	15,873	0,003	0,96	0,166	14,582	0,004	0,953	0,109
Diamètre (mm)	1,425	11,36	1,651	0,0437	0,431	8,088	11,2192	0,35957	0,9968	0,003	11,36	11,494	0,111	0,998	0,003	11,533	0,083	0,999	0,0008
	1,125	10,46	1,618	0,0322	0,375	8,290	10,388	0,41287	0,994	0,004	10,46	10,526	0,347	0,999	0,012	10,617	0,120	0,997	0,002
	0,9	11,1	3,523	0,0253	0,722	8,326	10,265	0,323	0,976	0,047	11,1	11,235	0,028	0,998	0,044	10,697	0,063	0,992	0,007
	0,65	9,69	-	-	-	-	10,155	0,390	0,988	0,025	9,69	9,900	-0,107	0,997	0,176	10,391	0,112	0,990	0,008
	0,407	10,56	3,564	0,023	0,617	8,942	9,587	0,2775	0,971	0,028	10,56	10,638	0,022	0,997	0,075	10,037	0,054	0,983	0,015
	0,207	10,43	3,990	0,023	0,731	8,917	9,204	0,349	0,957	0,037	10,43	10,526	0,0188	0,996	0,143	9,605	0,731	0,976	0,097
Vitesse (tr/min)	100	12,94	8,147	0,0667	0,822	3,137	12,891	0,307	0,987	0,011	12,94	13,888	0,076	0,999	0,045	13,417	0,048	0,997	0,002
	300	12,46	4,055	0,0253	0,63	7,260	12,493	0,229	0,992	0,006	12,46	13,513	0,080	0,998	0,149	13,179	0,032	0,994	0,006
	400	12,25	5,727	0,0368	0,888	5,414	12,063	0,193	0,972	0,033	12,25	13,333	0,082	0,999	0,290	12,948	0,024	0,994	0,007
	500	12,15	5,584	0,0414	0,831	8,753	12,520	0,220	0,988	0,011	12,15	13,513	0,080	0,998	0,147	13,245	0,0300	0,996	0,003

Chapitre IV : Etude en discontinu

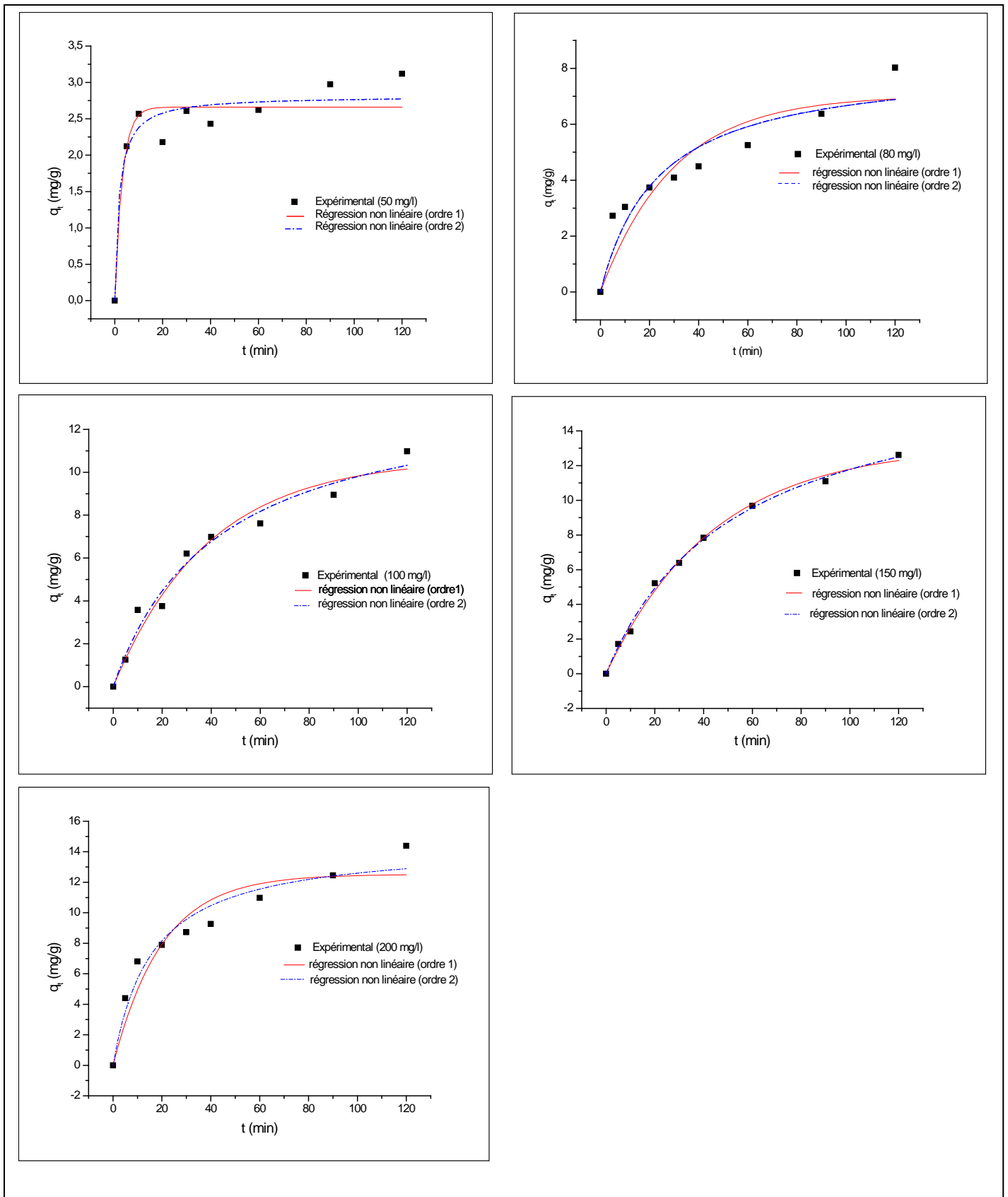


Figure IV.19 : Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre : Influence de la concentration.

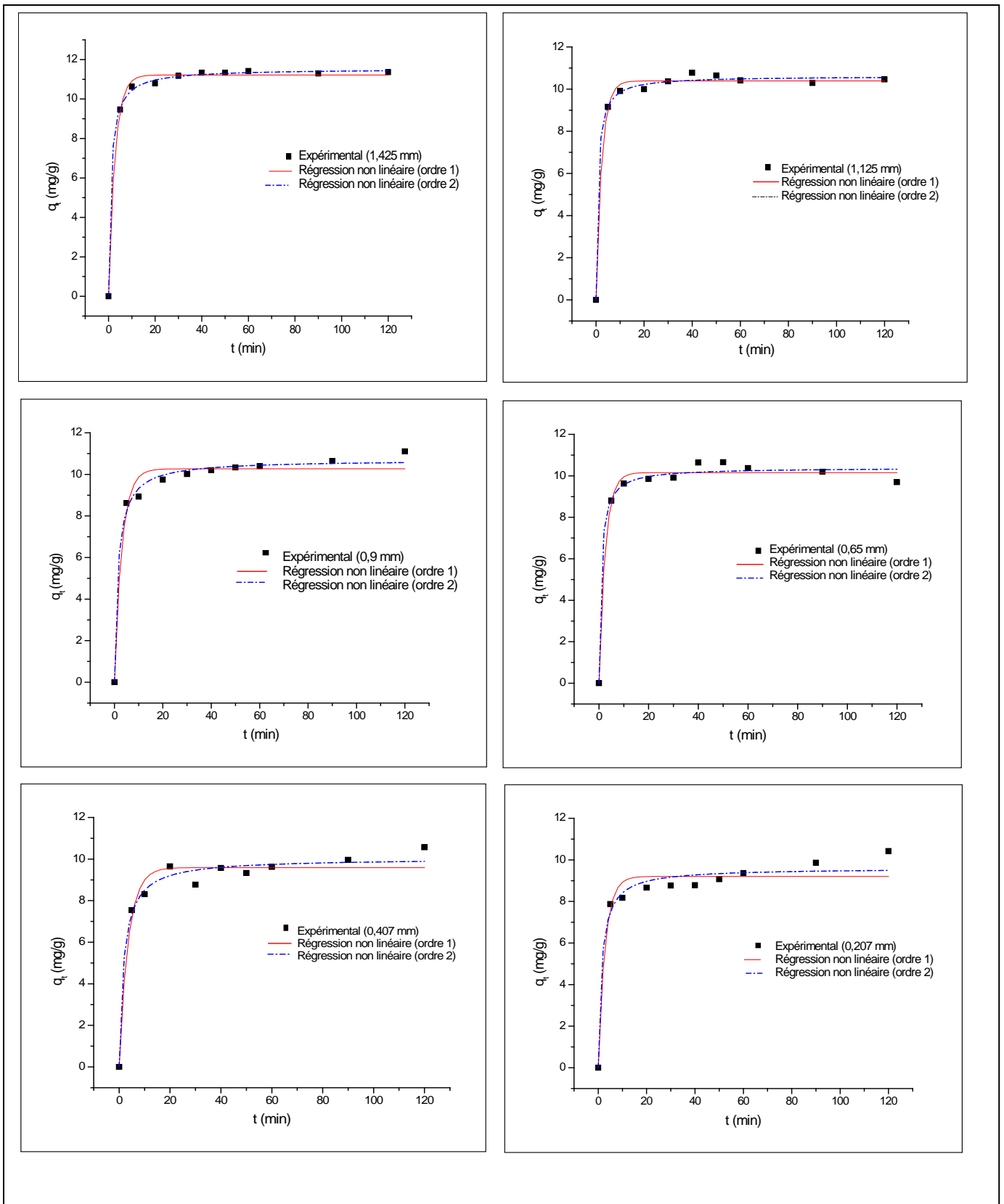


Figure IV.20 : Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre : Influence de la taille

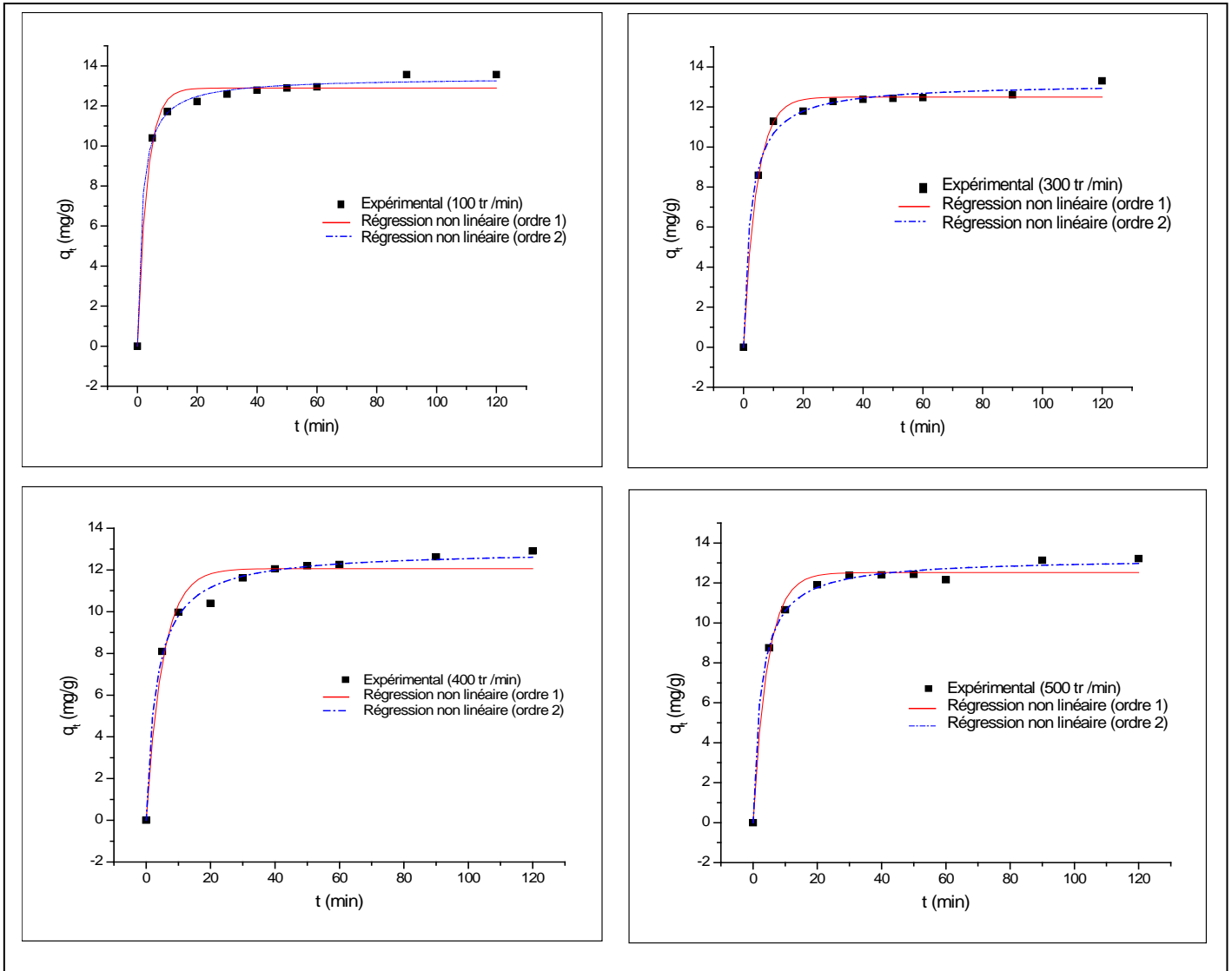


Figure IV.21 : Interprétation des résultats expérimentaux selon le modèle du pseudo premier et pseudo second ordre : Influence de l'agitation

#### IV.4.4. Conclusion

L'exploitation des résultats de cette étude cinétique, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La pelure d'oignon est très efficace pour retenir le chrome. Aux faibles concentrations le taux d'élimination peut atteindre 100%. A signaler, que le biomatériau testé n'a pas demandé une préparation colossale.
- Pour l'ensemble des paramètres étudiés, il semble que l'agitation et la taille ne sont pas de paramètres de grande influence. La cinétique et la capacité d'adsorption à l'équilibre sont influencées par la concentration initiale et la masse, mais une dose en biomatériau de 3g/L est largement suffisante pour traiter en batch une solution de 100 mg/L.
- Un modèle à trois paramètres est plus représentatif d'isotherme d'équilibre qu'un modèle à deux paramètres. La régression non linéaire n'a pas amélioré le lissage des points. La pelure d'oignon présente une capacité maximale de **17,43 mg/g**.
- L'approche expérimentale et l'approche modélisation convergent vers la même conclusion à savoir la non importance des limitations diffusionnelles et que la rétention est surfacique.
- Le modèle cinétique le plus représentatif est le modèle de pseudo second ordre, dont les paramètres empiriques sont acquis par régression non linéaire.

Partie II : Expérimentation, résultats et discussions

***Chapitre V : Modélisation stochastique de  
l'écoulement à travers le filtre du biomatériau***

### V.1. Introduction

Après l'étude en batch de la rétention du Cr VI par la pelure d'oignon en régime statique, qui a permis de déterminer les conditions opératoires influentes sur la fixation du Cr VI, l'intérêt s'est porté sur la caractérisation d'un adsorbant en lit fixe par voie hydrodynamique.

Le principe de la biosorption en lit fixe est la mise en contact d'une phase mobile, l'effluent à traiter, avec une phase stationnaire solide, la pelure d'oignon, chargée de fixer les ions du chrome.

La mise en œuvre d'un tel système nécessite la connaissance de son comportement hydrodynamique. En effet, le passage d'un fluide au travers d'une couche de biosorbant implique la détermination du type d'écoulement, qui permettra par la suite de modéliser l'écoulement à des fins de dimensionnement. Nombreuses, sont les publications sur l'écoulement dans les colonnes garnies, mais des travaux consacrés exclusivement aux colonnes remplies de biomatériaux naturels sont très rares.

La pelure d'oignon a donné, lors de son broyage, des formes différentes, par conséquent, il y'aura une hétérogénéité dans leur distribution au sein de la colonne. Dans le cas d'un garnissage non homogène, sous l'effet de l'écoulement du fluide, il peut subir des modifications d'ordre physique tel une évolution du degré de vide, un tassement du support. Ces phénomènes peuvent avoir pour conséquences une augmentation des pertes de charges, une modification du type d'écoulement et enfin une chute de l'efficacité du procédé.

L'étude de la distribution des temps de séjour permet l'évaluation des paramètres hydrodynamiques, d'optimiser les conditions opératoires à mettre en œuvre en régime dynamique, de déceler des dysfonctionnements éventuels (volume mort, chemins préférentiels.....) et de rendre compte du type d'écoulement en appliquant des modèles hydrodynamiques simples qui serviront de base à la modélisation d'un système d'écoulement non idéal.

### V.2. Détermination des paramètres de la modélisation stochastique

La connaissance de la fonction de distribution des temps de séjour notée  $E(t)$  constitue un outil de diagnostic très précieux qui permet de rendre compte du fonctionnement hydrodynamique global du réacteur (*J. Villiermaux, 1993*). Cette fonction statistique

représente la base de la modélisation stochastique. La forme de  $E(t)$  fournit des informations sur la nature de l'écoulement, sur le mélange et le transfert de matière dans le réacteur.

D'autres outils fondamentaux de statistique et de probabilité, tels les moments centrés fournissent des informations non négligeables sur le comportement de la fonction  $E(t)$ . Le moment centré d'ordre 1 donne la moyenne des temps de séjour, il est exprimé par la relation suivante:

$$\bar{t}_s = \int_0^{\infty} (1 - F(t)) dt \quad (V.1)$$

Le moment centré d'ordre 2 indique la dispersion autour de la moyenne c'est-à-dire la variance, exprimée par la relation suivante:

$$\sigma^2 = 2 \int_0^{\infty} t(1 - F(t)) dt - \bar{t}_s^2 \quad (V.2)$$

Pour mieux exploiter les résultats et comprendre notre système nous avons calculé les paramètres de la DTS en fonction du débit et de la hauteur. Le temps de séjour moyen  $t_s$  et la variance  $\sigma^2$  sont calculés à partir des équations données ci-dessus avec un intervalle de temps constant  $\Delta t = 5s$ .

Parmi les variables de fonctionnement d'un réacteur, le temps de passage en fût vide ( $\tau$ ) est d'un emploi commode. Il est calculé en appliquant la relation suivante:

$$\tau = \frac{V}{Q_e} \quad (V.3)$$

V: volume du réacteur ( $cm^3$ )

$Q_e$  : débit volumique d'entrée ( $cm^3/s$ )

Si  $\bar{t}_s < \tau$  ceci peut être l'indice de l'existence d'un volume mort ou stagnant, le pourcentage en volume mort est donné par la relation :

$$\frac{V_m}{V_r} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau} \quad (V.4)$$

Si  $\bar{t}_s > \tau$  ceci signifie qu'il existe un court circuit, ce pourcentage est déterminé par cette expression :

$$\frac{Q_c}{Q} = 1 - \frac{\tau}{\bar{t}_s} \quad (\text{V.5})$$

### V.3. Détermination des fonctions de la distribution des temps de séjour

A partir des valeurs de la concentration du traceur, nous pouvons déterminer les différentes fonctions de la DTS.

➤ La fonction  $F(t)$  mesurée expérimentalement pour une injection échelon:  $F(t) = \frac{C(t)}{C_0}$

➤ La fonction cumulative  $F(\theta)$ , définie par :

$$F(\theta) = \sum_0^{\theta} E_i(\theta) \quad (\text{V.6})$$

➤ La fonction de distribution des temps de séjours  $E(t)$  donnée par la relation :

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} = \int_0^t E(t) dt \quad (\text{V.7})$$

Donc: 
$$E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (\text{V.8})$$

La forme adimensionnelle de la fonction  $E(t)$ , notée  $E(\theta)$ , est obtenue en introduisant le

temps réduit  $\theta$  : 
$$\theta = \frac{t}{\bar{t}_s} \quad \text{et} \quad E(\theta) = \bar{t}_s \cdot E(t) \quad (\text{V.9})$$

➤ La fonction de distribution d'âge interne est obtenue par la relation :

$$I(\theta) = 1 - F(\theta) \quad (\text{V.10})$$

➤ Et enfin la fonction intensité est calculée par :

$$A(\theta) = \frac{E(\theta)}{I(\theta)} \quad (\text{V.11})$$

#### **V.4. Protocole expérimental**

Dans cette partie, la pelure d'oignon est utilisée en lit fixe. Deux paramètres sont étudiés : le débit d'alimentation et la hauteur du lit d'adsorbant. Le montage expérimental est constitué d'une colonne en verre de diamètre intérieur de 2 cm et une hauteur de 50 cm. Afin d'éviter les pertes des particules de l'adsorbant en bas de la colonne, nous avons placé une couche de laine de verre surmenée d'une couche de 3 cm de bille de verre pour assurer une distribution uniforme de la vitesse d'écoulement.

L'alimentation du lit, en solution, est assurée par une pompe péristaltique, les prélèvements sont effectués à la sortie de la colonne, puis sont analysés par conductimètre.

Le suivi de l'évolution de la concentration d'un traceur en fonction du temps permet de tracer la *DTS*.

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude, est présenté dans la figure (V.1), et composé d'éléments suivants :

- 1) Un bac de stockage de la solution de traceur ;
- 2) Un bac de stockage de l'eau distillée ;
- 3) Deux Vannes pour l'alimentation soit de la solution du traceur, soit l'eau distillée ;
- 4) Une pompe péristaltique ;
- 5) Point d'injection du traceur ;
- 6) Une colonne ;
- 7) Une Sortie pour le prélèvement de l'échantillon (point de mesure).

La pompe péristaltique est étalonnée, le mode opératoire et les résultats obtenus sont donnés en *annexe 4 (Courbe d'étalonnage pour la pompe péristaltique)*.

Parmi les différents traceurs existants (traceurs salins, radioactifs, colorants....) notre choix s'est porté sur le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ . Ce traceur est connu pour être un très mauvais adsorbant. Il est injecté sous forme d'injection échelon en bas de la colonne au niveau de la canalisation où règne une turbulence spontanée assurant la condition du mélange et est analysé en sortie par conductimétrie (*STEVENS et al, 1986*).

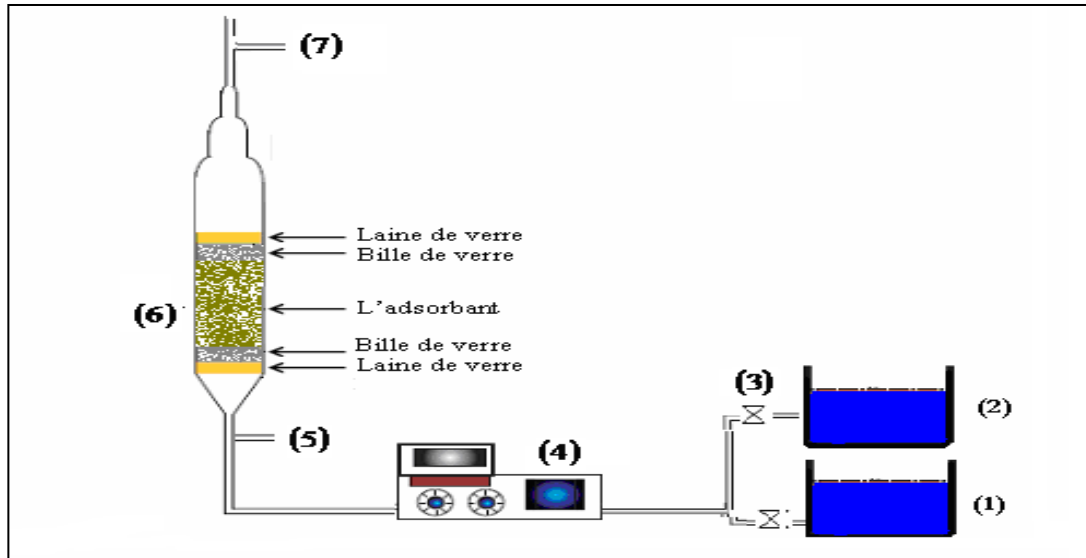


Figure V.1 : Dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique.

## V.5. Résultats et discussion

### V.5.1. Caractéristiques physiques du milieu filtrant

Les principales caractéristiques physiques d'un matériau filtrant sont:

- le diamètre effectif  $D_e$  et le coefficient d'uniformité  $CU$ .
- la masse volumique apparente  $\rho_{app}(0,11g/cm^3)$  et la masse volumique réelle  $\rho_{réel}(0,218 g/cm^3)$ .
- la porosité  $\varepsilon$  assimilée au degré de vide.

Il est à noter que la structure en feuillets de la pelure d'oignon, donnée par le MEB, donne naissance à l'existence de canaux, de réseaux internes au sein de la particule qui ne s'apparentent pas à des pores.

*Le diamètre effectif* correspond à la maille du tamis qui laisse passer 10 % de la masse de l'échantillon. Ainsi, si on connaît  $D_e$  on sait que 90 % (en masse) des grains de l'échantillon ont un diamètre supérieur à  $D_e$ . Le coefficient d'uniformité,  $CU$ , est le rapport entre le diamètre qui laisse passer 60 % des particules et celui qui laisse passer 10 % (*Technique de l'ingénieur, 2012*).

Le tableau (V.1) regroupe les principales caractéristiques calculées. Les modes opératoires pour le calcul de la porosité externe, des masses volumiques apparente et réelle sont donnés en *annexe 1 (Détermination des propriétés physiques de la pelure d'oignon)*.

La porosité du milieu n'est pas constante, elle varie avec le volume du réacteur. Ce résultat est prévisible, la couche de la pelure d'oignon se caractérise par une distribution dans la taille et dans la forme ce qui justifie une valeur de *CU* égale à 5.

Tableau V.1 : Les caractéristiques du milieu filtrant.

H (cm)	$\rho_{app}(g/cm^3)$	$\rho_{réel}(g/cm^3)$	Diamètre effectif ( $\mu m$ )	Le coefficient d'uniformité CU	$\epsilon$
5	0,11	0,218	120	5	0,13
10					0,06
15					0,09
20					0,04
25					0,08

### V.5.2. Caractéristiques hydrodynamiques du système

Le nombre de Reynolds est le paramètre le plus pertinent pour décrire le comportement hydrodynamique de notre matériau. Nous définissons un nombre de Reynolds modifié, ce dernier est rapporté au diamètre moyen des grains du garnissage, il est donné par la relation suivante :

$$Re = \frac{d_p \cdot U \cdot \rho}{\mu} \quad (V.12)$$

Où  $d_p$  : représente le diamètre moyen des particules (m).

$U$  : vitesse en fût vide, superficielle (m/s)

$\rho$  : masse volumique apparente ( $kg/m^3$ )

$\mu$  : viscosité dynamique (Pa.s)

Ceci conduit aux limites suivantes (*Trambouze, 1988*):

$Re < 10$  : Régime de Darcy ;  $10 < Re < 150$  : Régime laminaire ;

$150 < Re < 300$  : Régime laminaire instable ;  $Re > 300$  : Régime turbulent.

Pour l'ensemble des essais, nous avons utilisé les caractéristiques dimensionnelles du biomatériau séché et broyé. D'après la granulométrie par tamisage à sec, nous obtenons un diamètre moyen de 450  $\mu\text{m}$  (le détail des calculs est donné en annexe). Pour déterminer le facteur de forme, les grains sont assimilés à des cylindres de 171  $\mu\text{m}$  de haut sur 105  $\mu\text{m}$  de diamètre.

L'expression du facteur de forme  $\varphi$  est approchée par la formule suivante (Perry 1973):

$$\varphi = 4,87 \frac{v^{2/3}}{S_g} \quad (\text{V.13})$$

$v$ : volume d'un grain ( $\text{cm}^3$ ).

$S_g$  : aire d'un grain ( $\text{cm}^2$ ).

Nous trouvons un facteur de forme de l'ordre de **1,12**.

Tableau V.2 : Valeurs du nombre de Reynolds obtenues pour les différents débits.

H (cm)	Q (ml/min)	U(m/s)	Re	$\tau$ (min)
10	15,79	1,65	743,5	1,98
	33,33	3,49	1569,4	0,94
	50	5,24	2354,3	0,62

Sachant que la vitesse dans le réacteur vide est comprise entre 1,65 et 5,24 m/s, nous obtenons un nombre de Reynolds compris entre 743,5 et 2354,3 le régime sera, donc **turbulent**, ce qui nous approche, dans un premier temps, à **l'écoulement piston**.

### V.5.3. Détermination expérimentale de la DTS

Le suivi de la concentration du traceur à la sortie de la colonne au cours du temps, en fonction du débit et la hauteur a conduit aux résultats suivants :

### 1. Influence du débit

Le débit d'alimentation est un paramètre opératoire important qui influe sur le processus d'adsorption, pour cela des essais sont réalisés en considérant les débits d'alimentation de : *15,79* ; *33,33* et *50 ml/min*. Les autres paramètres sont maintenus constants : Concentration initiale du traceur ( $0,1\text{mol/l}$ ) ; Hauteur du lit (10 cm) ; Température ( $22\text{ }^\circ\text{C}$ ). Les réponses à l'injection échelon sont illustrées par la figure (V.2).

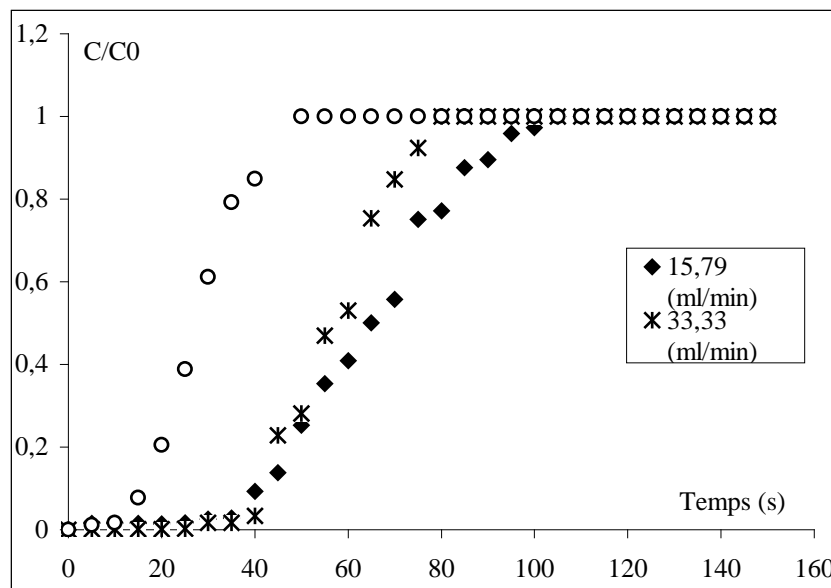


Figure V.2: Courbes de DTS relatives à l'effet du débit d'alimentation.

Pour une hauteur de lit donnée, toutes les percées sont complètes. Notons une *DTS plus raide* avec le *plus fort débit* qu'avec les deux autres débits. *Le décollement* de la courbe avec le *débit 50 ml/min*, est *prématuré*, pour les deux autres débits, les courbes se *caractérisent* par une *percée tardive* et des *allures étalées*. L'étalement des courbes est dû très probablement à *la dispersion axiale et/ou radiale* dans la couche du biosorbant, comme il peut être attribué à la *présence d'une fraction d'eau immobile*, qui échange le soluté avec la phase mobile. Pour *une description quantitative de l'effet du débit* nous avons calculé les paramètres de la DTS, regroupés dans le tableau (V.3).



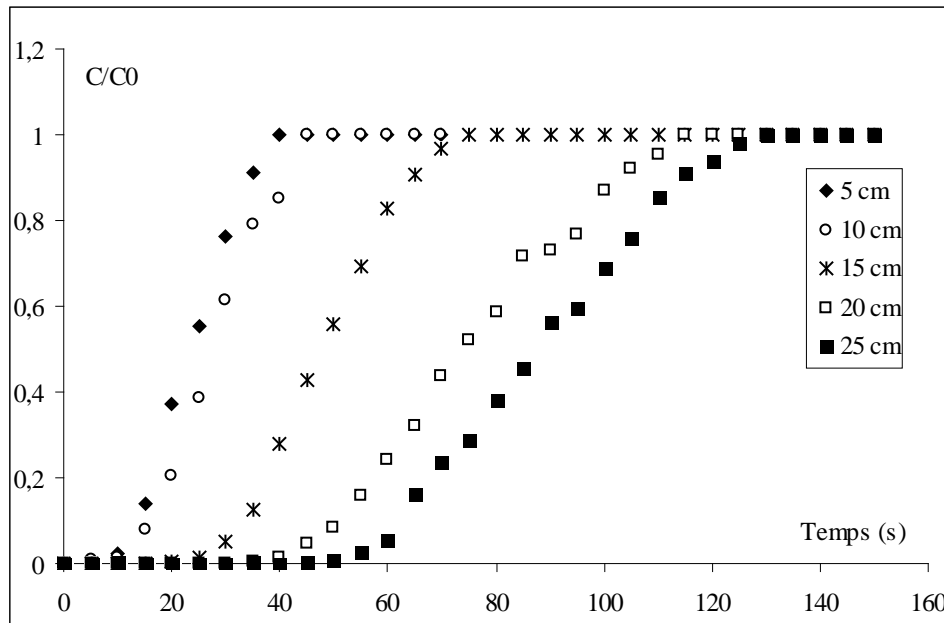


Figure V.3: Courbes de DTS relatives à l'effet de la hauteur du lit.

Les pourcentages de volume mort ou de court-circuit sont très faibles (tableau V.4), ils ne dépassent pas 27 %. Le volume accessible au fluide augmente avec l'augmentation de la hauteur.

La variance de la DTS, dans le domaine exploré, est faible, ce qui indique une faible dispersivité. Le domaine de variation peut être divisé en deux: les hauteurs allant de 5 à 15 cm, donne des variances beaucoup plus faibles ( $\leq 4\%$ ) et des courbes plus raides. Le deuxième domaine, de 20 à 25cm, se caractérise par des variances plus élevées ( $\geq 10\%$ ) et des courbes plus étalées.

Tableau V.4 : Tableau récapitulatif des paramètres de la DTS relatif à l'influence de la hauteur du lit.

Hauteur (cm)	paramètres						
	$V_R$ (ml)	$V_a$ (ml)	$\bar{t}_s$ (min)	$\sigma^2$ (min <sup>2</sup> )	$\tau$ (min)	Court Circuit %	Volume mort %
5	15,7	/	0,39	0,015	0,32	20,39	/
10	31,4	15,33	0,46	0,021	0,63	/	26,36
15	47,1	26,66	0,80	0,037	0,94	/	14,66
20	62,8	/	1,26	0,103	1,26	0,35	/
25	78,5	48,66	1,46	0,109	1,6	/	6,77

#### V.5.4. Détermination du modèle hydrodynamique de l'écoulement

Les données mesurées  $F(t)$  se comparent assez bien avec *une percée*. D'un point de vue physique, le réacteur peut être modélisé en première approximation, *par une association en série de réacteurs parfaitement agités et un réacteur piston avec dispersion*. Le lien de la DTS expérimentale avec une distribution théorique peut mettre en lumière des phénomènes physiques dominants, souvent, ce sont les écarts entre les données et la loi de distribution théorique qui sont instructifs.

##### 1. Modèle de cascade de réacteurs parfaitement agités

Ce modèle consiste à remplacer le milieu continu par une suite *de  $N$  réacteurs parfaitement agité*.

Le modèle simple des  $N$  réacteurs identiques, parfaitement agités, placés en série est souvent utilisé. La DTS d'un tel système est donnée par l'expression suivante :

$$F(t) = 1 - \exp\left(-N \frac{t_s}{\tau}\right) \left[ 1 + N \frac{t_s}{\tau} + \frac{1}{2!} \left(N \frac{t_s}{\tau}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(N \frac{t_s}{\tau}\right)^3 + \frac{1}{(N-1)!} \left(N \frac{t_s}{\tau}\right)^{N-1} \right] \quad (\text{V.14})$$

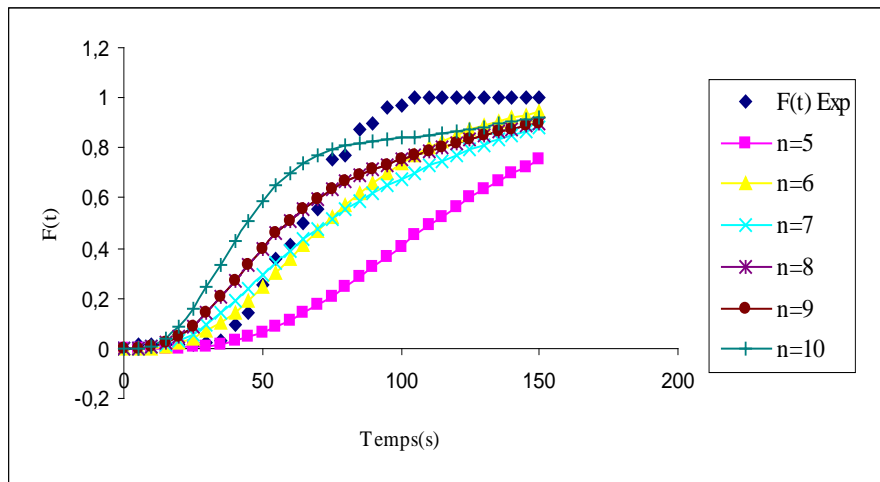
Tel que :

- Pour  $N=1$  ( $P_e = 0$ ) cas d'un seul réacteur agité.
- Pour  $N \rightarrow \infty$ , l'écoulement est proche du piston.

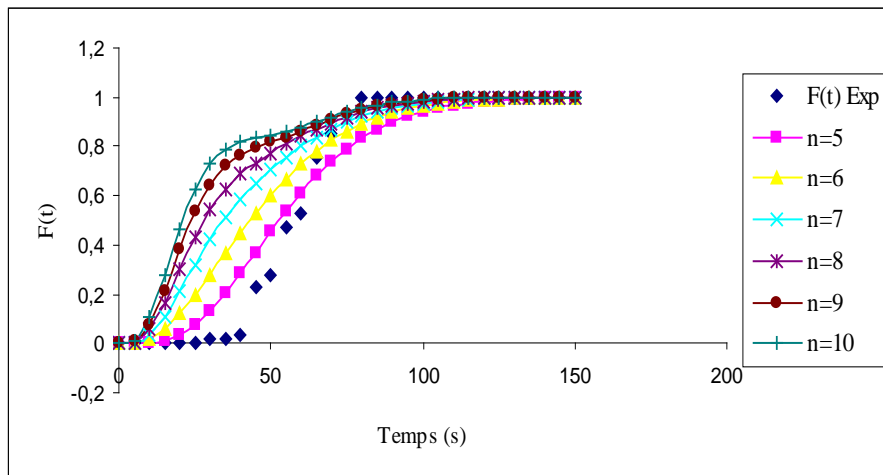
La validité du modèle est vérifiée en présentant sur un même graphe les courbes expérimentales et les courbes simulées.

Les comparaisons entre les courbes expérimentales et théoriques, pour le débit et la hauteur du lit, sont reportées respectivement sur les figures (V.4) et (V.5).

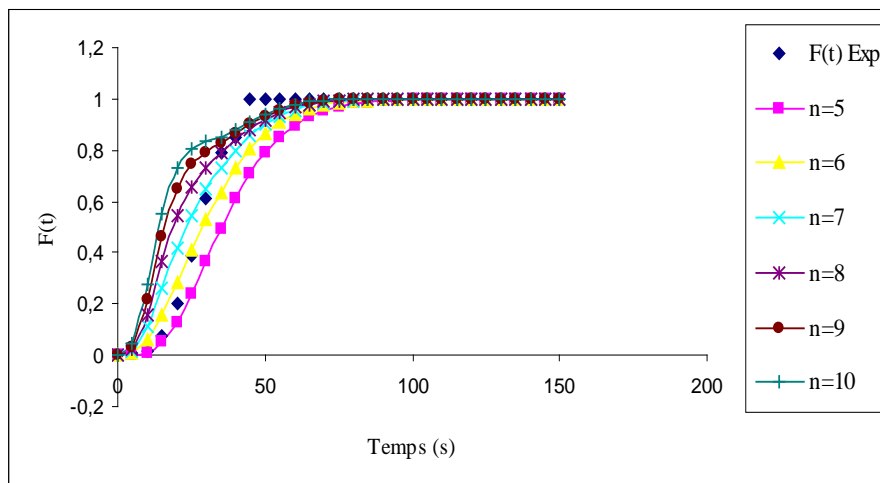
D'une manière générale, les DTS expérimentales ne sont pas représentées convenablement par le modèle d'une cascade de  $N$  réacteurs agités identiques.



(a)

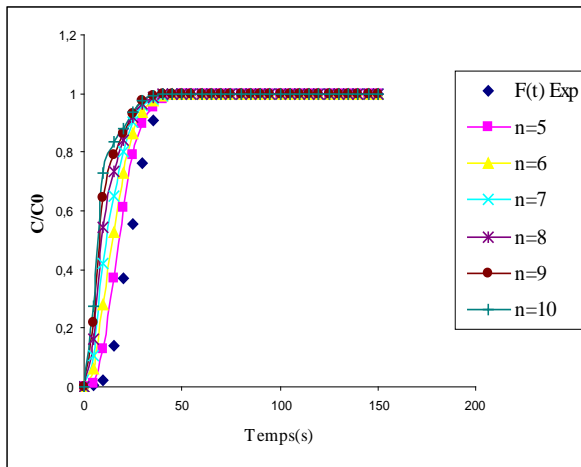


(b)

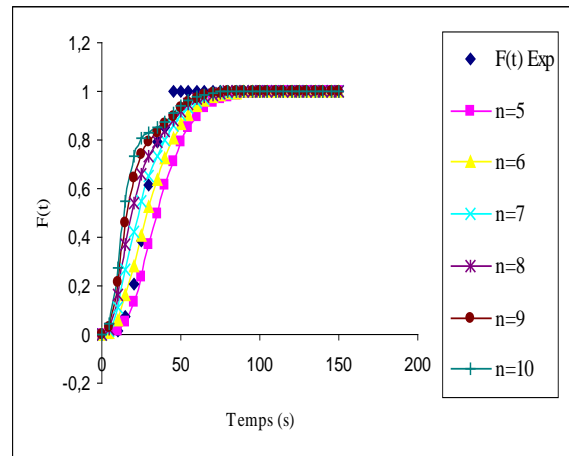


(c)

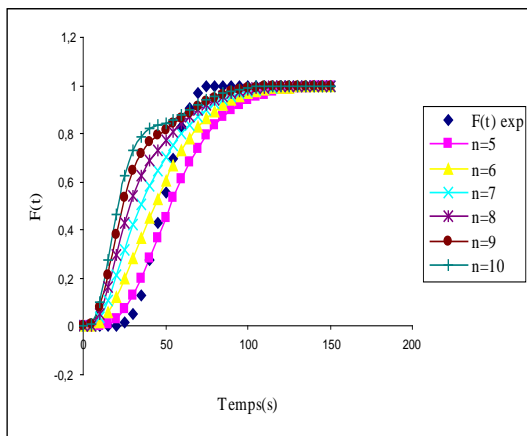
**Figure V.4:** Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de cascade de réacteurs pour divers débit : (a) 15,79 ; (b) 33,33 et (c) 50ml/min



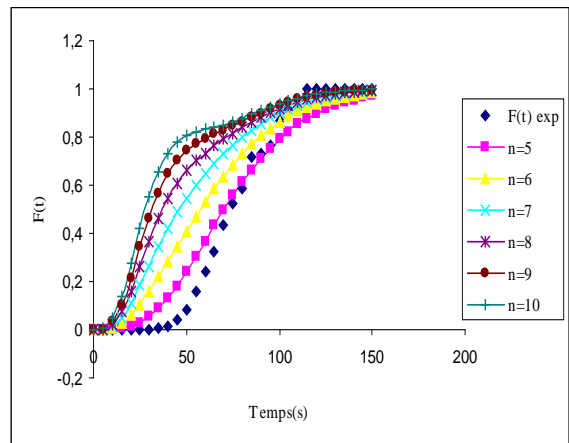
(a)



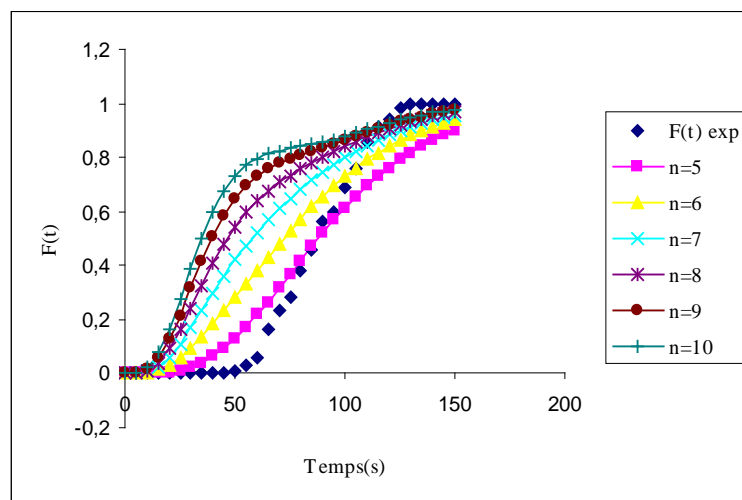
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figure V.5:** Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de cascade de réacteurs pour différentes hauteurs (a) 5 ; (b) 10 ; (c) 15 ; (d) 20 et (e) 25 cm

## 2. Modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale

Ce modèle repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif de vitesse linéaire  $U$  et d'une dispersion aléatoire obéissant à la loi de Fick. En négligeant la dispersion radiale, la dispersion axiale, exprimée par  $D_a$  ( $m^2.s^{-1}$ ) est généralement estimée par le nombre adimensionnel de Péclet ( $P_e$ ), défini par :

$$P_e = \frac{U.L}{D_a} \quad (V.15)$$

Avec  $D_a$  : coefficient de dispersion ( $m^2/s$ ).

La vitesse superficielle  $U$  est définie par :

$$U = \frac{Q}{A} \quad (V.16)$$

Avec  $L$  : hauteur du lit de particules ;

$Q$  : débit volumique ( $m^3.min^{-1}$ ) ;

$A$  : section droite de la colonne ( $m^2$ ).

L'expression de la DTS en fonction de la dispersion axiale  $D_a$  dépend des conditions aux limites du point d'injection du traceur et du point de mesure de la réponse (chapitre III).

Pour un **réacteur clos** (fermé à la dispersion, ce modèle est proche de nos conditions opératoires), l'équation de bilan en traceur conduit à l'équation de la dispersion

suivante :  $D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$  la résolution de cette équation conduit à une expression analytique de

la fonction  $E(t)$  (*Levenspiel, 1972 Coker (2001) et Huesmann et coll, 2005*) :

$$E(t) = \frac{1}{2} \left( \frac{P_e}{\pi \tau t_s} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{P_e (\tau - t_s)^2}{4 \tau t_s} \right] \quad (V.17)$$

Et la variance est donnée par :

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{P_e} + \frac{2}{P_e^2} (1 - \exp^{-P_e}) \quad (V.18)$$

Lorsque la dispersion est très faible le deuxième terme dans l'équation (V.18) peut être négligé, ainsi le nombre de Péclet s'obtient facilement par l'équation :

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{P_e} + \frac{2}{P_e^2} \quad (V.19)$$

Les valeurs de Peclet  $P_e$  sont calculées en utilisant les valeurs de la variance et du temps des séjours moyen obtenus expérimentalement. Ensuite en introduisant les valeurs de  $P_e$  dans la formule (V.15), nous pouvons déterminer les valeurs de la dispersion axiale  $D_a$ . Sachant que selon la valeur du nombre de Péclet, nous avons :

- Lorsque  $P_e \rightarrow \infty$ , le modèle est celui d'un écoulement piston parfait ( $D=0$ ).
- Lorsque  $P_e$  diminue, la DTS s'affaisse et devient dissymétrique, une queue apparaît.
- Lorsque  $P_e \rightarrow 0$ , la forme tend vers celle de l'exponentielle décroissante d'un mélangeur ( $D \rightarrow \infty$ ).

La validité ou non du modèle d'écoulement piston avec dispersion axiale, est vérifiée en se basant sur la comparaison des paramètres empiriques du modèle et des paramètres des DTS expérimentales. Le tableau V.5 regroupe les valeurs calculées des différents paramètres.

**Tableau V.5 :** Valeurs du nombre de Péclet et du coefficient de dispersion axiale.

H (cm)	Q (ml/min)	$\sigma^2$ (min <sup>2</sup> )	$\bar{t}_s$ (min)	$P_e$	$D_a$ (m <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup> )
10	15,79	0,072	1,07	1,0093	2,08E-03
	33,33	0,037	0,95	1,022	1,07 E+01
	50	0,02	0,46	1,029	1,86E-06
5	50	0,015	0,39	1,094	6,06E-03
10		0,021	0,46	1,029	6,45E-03
15		0,037	0,80	1,022	6,49E-03
20		0,103	1,26	1,026	6,41E-03
25		0,109	1,46	1,023	6,48E-03

Les paramètres du modèle sont en contradiction avec ceux des résultats expérimentaux. Le modèle donne un  $P_e$  très faible qui indique une forte dispersion, alors que l'approche expérimentale *via* la valeur de la variance ou *via* les résultats de comparaison du temps de passage et de temps de séjour moyen, a montré que l'écoulement à travers le filtre

est très proche du piston autrement dit, une faible dispersion. Nous pouvons conclure que le modèle ne peut représenter l'écoulement du notre système.

Pour expliquer l'étalement des courbes aux hauteurs élevées et débit faible, nous avons illustré l'évolution de  $\sigma^2$  en fonction de  $H$  et  $H^2$ .

Selon la théorie sur la dispersion, à des conditions opératoires fixées, **le coefficient de dispersion** est constant, ceci indique que  $P_e$ ,  $N$  et  $\sigma^2$  **sont proportionnels** à la longueur  $H$  du lit, c'est une caractéristique du **comportement dispersif**. Or le tracé figure (V.6) montre une relation non proportionnelle entre  $\sigma^2$  et  $H$ , ce qui signifie l'absence de la dispersion axiale et la non applicabilité du modèle piston dispersif.

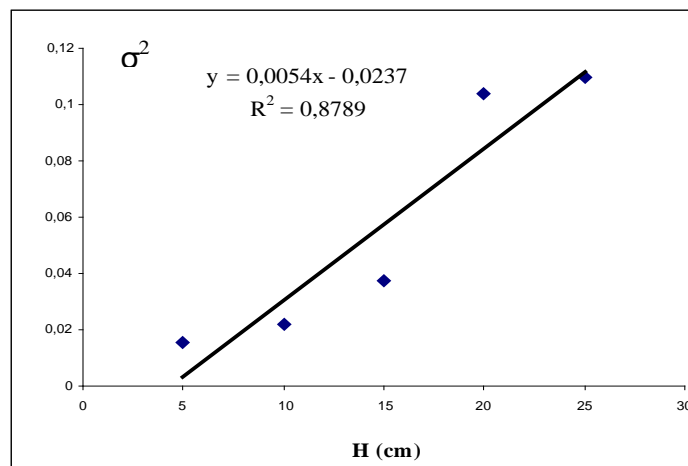


Figure V.6 : Mise en évidence de la dispersion axiale.

En revanche, une relation de proportionnalité entre  $\sigma^2$  et  $H^2$  indique un profil radial de vitesse non uniforme, qui est responsable de l'étalement des DTS. La figure (V.7) montre clairement une relation linéaire entre la variance et la hauteur au carré qui indique l'existence d'une dispersion radiale qui peut provoquer l'étalement des DTS expérimentales.

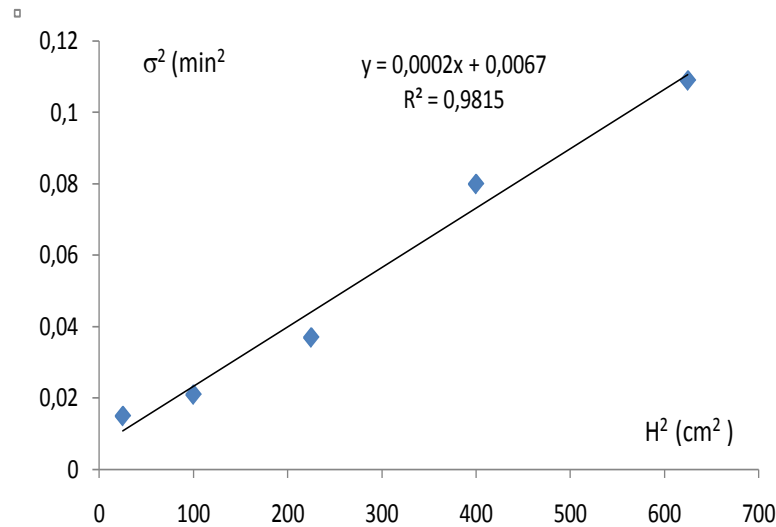


Figure V.7 : Mise en évidence de la dispersion radiale

## V.6. Conclusion et recommandations

Les paramètres de la DTS, à savoir, *le temps de séjour moyen* et *la variance*, ont mis en évidence un *comportement presque idéal du système*, l'écoulement est proche de *l'écoulement piston*. L'étalement des courbes aux hauteurs élevées et aux débits faibles est dû très probablement à une *dispersion radiale* de la phase fluide et à la diffusion du traceur.

Notre tentative d'assimiler l'écoulement aux écoulements idéaux piston avec dispersion et parfaitement agités en série, a montré qu'aucun des deux modèles d'écoulements ne permet de représenter correctement la DTS de la phase liquide.

Les modèles testés sont définis par un seul paramètre  $P_e$  ou  $N$ , ils ne prennent en considération que la phase mobile. Pour des travaux antérieurs, nous recommandons de tester des modèles prenant en compte *une phase en écoulement et une phase stagnante*. Ces modèles donnent une équation mathématique à plusieurs paramètres. Nous proposons le *modèle de mélangeurs en cascade avec échange*.

Il est constitué de  $N$  réacteurs identiques comportant chacune une zone homogène traversée par le débit principal et une zone stagnante homogène, entre les deux zones, il existe

un débit d'échange. Ce modèle dépend de trois paramètres adimensionnels : le nombre de réacteurs  $N$ , la fraction de volume occupée par les zones stagnantes  $\alpha$  et le débit d'échange  $q$ .

La fonction de transfert du modèle d'écoulement est :

$$G(s) = \left( \frac{q + \alpha s}{1 + \frac{s(1-\alpha)}{N}(q + \alpha s) + \frac{q\alpha s}{N}} \right)^N$$

**CONCLUSION**  
**GENERALE**

### Conclusion générale

Dans ce travail nous avons examiné la possibilité d'éliminer le chrome hexavalent contenu dans les rejets aqueux par un déchet végétal dont la disponibilité est importante. La première conclusion que nous pouvons tirer de ce travail, est l'efficacité et les performances du procédé de dépollution par le résidu agricole « *pelure d'oignon* ». L'amélioration des performances de fixation du métal sur ce biomatériau est directement liée aux lavages avec les solutions acide et basique.

Pour sa mise en œuvre, nous avons opté au départ à l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales de la pelure d'oignon. La paroi de la pelure d'oignon présente de nombreux sites potentiels de fixation des métaux, elle est riche en *polysaccharides* capables de fixer les métaux par leurs *hydroxyles carboxyles ou autres groupements nucléophiles* tels que *S-O ou N-H*. *Les fonctions carboxyles, les fonctions phénoliques* sont, en règle générale, *responsables du mécanisme d'échanges d'ions par complexation*.

L'apparition *des acides aminés (NH)*, après traitement chimique, a contribué à l'activation de la surface de la pelure.

L'analyse au microscope électronique à balayage a montré que la pelure d'oignon présente *une structure homogène et en feuillet* avec une *faible porosité* ce qui a conduit à une surface spécifique faible.

La première partie expérimentale, consacrée à l'étude en mode discontinu, a montré les effets des différents paramètres telles que: la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du métal et la granulométrie. Un temps d'équilibre de *5 min* est noté pour une concentration initiale en chrome (VI) de *10 mg/l*, il est multiplié par *25* à une forte concentration de *200 mg/L*.

Dans le domaine des concentrations exploré, la pelure d'oignon est très efficace pour éliminer le chrome hexavalent, son aptitude à éliminer complètement le chrome est remarquée aux faibles concentrations (*<10 mg/L*), un rendement de *92%* est obtenu avec la forte concentration (*200 mg/L*).

*La faible porosité* de la pelure, *la rapidité des cinétiques, la non sensibilité des cinétiques* vis-à-vis de *l'agitation* et de *la taille, indiquaient une fixation surfacique*.

## Conclusion Générale

En effet, l'agitation et la taille n'ont pas d'influence ni sur la cinétique ni sur la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Une concentration en biomatériau de **3 g/L** est largement suffisante pour traiter en batch une solution de **100 mg/L**.

Les paramètres d'équilibre sont déterminés par l'application de modèles à deux paramètres et à trois paramètres. **Le modèle de Sips, à trois paramètres**, est plus représentatif que les modèles à deux paramètres. La pelure d'oignon présente une capacité maximale de **17,43 mg/g**. La régression non linéaire peut comme elle ne peut pas améliorer le lissage des points.

L'approche expérimentale et l'approche modélisation convergent vers la même conclusion, à savoir la non importance des limitations diffusionnelles et que **la rétention est surfacique**. Le modèle cinétique le plus représentatif est **le modèle du pseudo second ordre**, dont les paramètres empiriques sont acquis par régression non linéaire.

La mise en œuvre d'un filtre de biomatériau en colonne, pour traiter un effluent, est le système le plus simple et le plus pratique, c'est ce mode de fonctionnement que nous avons choisi d'étudier pour **un scale up**. La solution est épurée lors de son passage à travers le filtre, **le rendement épuratoire du système** dépend fortement de **son comportement hydrodynamique**. Ce comportement peut être caractérisé par la connaissance de la **distribution des temps de séjour (DTS)** de la phase fluide. L'effet de deux facteurs, à savoir : **le débit d'alimentation** et **la hauteur du lit** d'adsorbant a été examiné. L'exploitation des résultats expérimentaux a permis la détermination de divers paramètres caractérisant le fonctionnement du procédé en continue tels que : **le temps de percé, le temps de séjour et de passage, la variance et le nombre de pécelet**.

Les résultats expérimentaux de le DTS ont montré que **le système** à un comportement **proche d'un réacteur piston**, les pourcentages en volume mort ou en court-circuit sont très faibles.

Les paramètres de la DTS, à savoir, **le temps de séjour moyen et la variance**, ont mis en évidence **un comportement presque idéal du système**. **L'étalement des courbes** aux hauteurs du lit élevées et aux débits faibles est dû très **probablement à une dispersion radiale de la phase fluide et à la diffusion du traceur**.

## Conclusion Générale

*Notre tentative* d'assimiler l'écoulement aux écoulements idéaux piston avec dispersion et parfaitement agités en série, a montré qu'aucun des deux modèles d'écoulements ne permet de représenter correctement la DTS de la phase liquide.

Finalelement, *l'étude de l'hydrodynamique* dans *les procédés à biomasse fixée*, à travers la détermination de la distribution des temps de séjour, est un outil précieux, son *premier apport et de permettre l'exploration et la compréhension de l'écoulement*.

A la lumière des résultats obtenus tout au long de cette étude, nous pouvons conclure que la pelure d'oignon est très performante dans la dépollution des eaux contaminées par le chrome VI, l'efficacité de cette dernière dans le procédé d'adsorption est très significative. Toutefois, des perspectives restent nécessaires et à l'avenir, l'accent doit être mis sur :

- Une étude, plus étendue dans les domaines des écoulements devrait permettre la compréhension de la dispersion avec une plus grande amplitude et donc avec plus de précision.
- Une application des modèles de DTS à deux ou plus de paramètres peut constituer une solution pour représenter les écoulements à travers les filtres de biomatériaux.
- Une étude hydrodynamique, au travers des pertes de charge, est recommandée pour une bonne caractérisation du filtre lors du passage du fluide.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Bibliographie

### ✿ A

**Aguilair R. (2007)** " Influence du diamètre de la particule de charbon actif sur l'adsorption de micropolluants" *Master Université de Limoges*.

**Al-Degs Y., M.A.M. Khraisheh, M.N. Ahmed,** Effect of carbone surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water reseasch.* 34 (2000), 927-935.

**A.K. Bhattacharya, T. K. Naiya, S.N. Mandal, S.K. Das, 2008.** Adsorption, Kinetic and equilibrium studies on removal of Cr VI from aqueous solutions using differents low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 529-541.

**Alguacil F. J., Manuel A., Luis J. L. (2004)** «Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling» *Chemosphere*, 57, 789-793

### ✿ B

**Bruno D. (1977)** « Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux. » *Thèse de Doctorat (Lyon)*.

**Bilgili M.S., (2006)** Adsorption of 4-cholorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1, 157-164

### ✿ C

**Cardot C.,** Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, Ed. Ellipses, 1999.

**Chitour, C E., 1992.** Physico-chimie des surfaces. Volume II Ed. OPU, Alger.

**Chiron N., Richard G., Eric D. (2003)** "Adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto a grafted silica isotherms and Kinetic models" *Water Research* 37 3079-3086.

**Chen J.P., L. Hong. S. Wu, L. Wang. (2002),** Elucidation of interaction between metal ions and Ca alginate-based ion exchange resin by spectroscopie analysis and modelling simulation. *Langmuir* 18, 9413-341.

**Coker A.K., (2001),** Modeling of chemical kinetics and reactor design, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1095p.

**Crini G., Badot P.-M., Morin –Crini N., Torri G.** Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In : CRINI G., BADOT P.-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris, (2007), 15-62.

## ❁ D

**Davis, T.A., M. Rarnirez, A. Mucci, B. Larsen,** Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp. *J. Appl. Phycol.* 16 (2004), 275-285.

## ❁ E

**Emine M., Yasar N., Murat D. (2006)** «Adsorption of chromium (VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies» *Journal of Hazardous Materials B138*, 142–151.

**Elimination et récupération du chrome à l'atelier de traitement de surface Thermonic Inc.** Série de la protection de l'environnement (environnement du CANADA), rapport SPE, 3/SF/, Décembre (1990).

## ❁ F

**FAISET J-F. (2000).** Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des sciences de l'eau, Rev.Sci.Eau -13/3*, 325-349.

**Freundlich H.1909,** Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany.

## ❁ G

**Garg V.K. , Renuka G., Rakesh K. , Gupta R.K. 2004.** «Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust» *Bioresource Technology* 92, 79–81.

**Gulay B., Yakup M.A. 2005.** «Ethylenediamine grafted poly (glycidylmethacrylate -co-methylmethacrylate) adsorbent for removal of chromate anions» *Separation and Purification Technology* 45 (2005) 192–199.

**Grobicki et Stuckey (1992) GROBICKI A., STUCKEY D.C. (1992)** Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor, *Water Research*, 26, n°3, p.371-378

## ❁ I

**Igor D. (1997)** « La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués. » (*Documents scientifiques et techniques, Juillet 1997.*

## ❁ H

**Ho Y.S., Mc KAY G. 1998.** A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time, *Process Safety Environment Protection*, 76, 313.

**Ho Y.S., McKAY G. 1999.** Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, **34** (5), 451-465.

**Ho Y.S., McKAY G. 2000.** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, **34** (3), 735-742.

**Hamane D. (2005)** "adsorption des ions  $Pb^{+2}$  en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus' *Mémoire de Magister U.S.T.H.B.* 2005.

**Héctor R. H. D. L. 2006.** « Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable » *Thèse de Doctorat Toulouse*.

**HAN Runping,, HAN Pan, CAI Zhaohui, ZHAO Zhenhui, TANG Mingsheng, 2008.** Kinetic and isotherme of neutral Red adsorption on peanut husk, *Journal of environmental Science* 20(2008) 1035-1041.

**Helfferich F. (1990)** Ion Exchange Equilibria of amino acids on strong acid resins: theory *Reactive Polymers*, 13, 191-194.

#### ✿ J

**J. VILLERMAUX, 1995.** Génie de la Réaction Chimique. Conception et Fonctionnement des Réacteurs. Ed. Lavoisier .Tech.&Doc.

#### ✿ K

**Koby M., Demirbas E. , Senturk E., Ince M. 2005.** «Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone» *Bioresource Technology* 96 (2005) 1518–1521

**Koby M, 2004.** Adsorption, Kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon, *Adsorption. Sci. Technol.* 22(2004)51-64.

**Kavitha D., Namasivayam C. (2006)** « Experimental and Kinetic Studies on methylen blue adsorption by coir pith carbon» *Bioresouce Technology* 98 (2007) 14-21.

**Karthikeyan T., Rajgopal S., Lima R. M. 2005** «Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon» *Journal of Hazardous Materials B124* 192–199.

#### ✿ L

**Langmuir I., (1974).** « The constitution and fundamental properties of solids and liquid» *J.Am.Chem.Soc.* 38 (11) 1351-1363.

**LAGERGREN S. 1898,** K Sven Vetenskapsakad Handl, **24**, 1.

**Liberti L., Petruzzelli D., Passino R. and Helfferich F.G. (1987)** Chloride / Sulfate exchange kinetics at high solution concentration *Reactive Polymers*, 5, 37-47

## ✿ M

**Mehmet D., Ozdmir Y., Mahir A. (2006)** « Adsorption Kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite» *Dyes and pigments*.

**Mehmet E. A., Sukru D., Celalettin O.r, Mustafa K. (2006)** «Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics» *Journal of Hazardous*.

**M.M. Perieress, Maffeis et ph. Guettier.** Inventaire des sources émettrices de métaux lourds et politique de réduction des émissions. Rapport établie par le Ministère Délégué de l'Environnement, décembre( 1986).

**Mckay G., Chen Y., (2001)** Film pore diffusion modelling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat. *Wat. Res.*, 35, 14, 3345-3356.

## ✿ N

**Noroozi B. , Sorial G.A. , Bahrami H. , Arami M. (2006)** «Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa» *Journal of Hazardous Materials B139* 167–174.

## ✿ P

**Pavias, D. L. Lampman, G. M., Kaiz, G. S., 1987.** Introduction to spectroscopy: a guide for student of organique chemistry. W. B. Saunders Compagny.

**Perry, (1973)** « Perry's chemical engineers handbook » 8<sup>ème</sup> Edition.

## ✿ R

**Redlich O., Peterson D.L. 1959.** A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024-1026.

**Riemer et al. (1980) RIEMER M., HOLM KRISTENSEN G., HARREMOES P. (1980)** Residence time distribution in submerged biofilters, *Water Research*, 14, p.949-958

**Rytwo G, E. Ruiz-Hitzky, 2005.** Jouran of thermal Analysis and Calorimetry 71(2003)751/A, Ramesh, D, J Lee, J.W. Wong, Journalof Colloid and interface Science 291 (2005) 588.

**Rodier J., (2005)** « Analyse de l'eau » 8 th Ed, Dunod, paris.

## ✿ S

**Soner H. A., Nurdan B., Buket M., Fikret T. (2006)** «The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr (VI) removal» *Journal of Hazardous Materials*.

**Sips R. 1948.** On the structure of a catalyst surface, *Journal of Chemistry Physical*, **16**, 490–495.

**Spahn, H., Schluder, E. U., 1975.** The Scale-Up of activated carbon columns for water purification, based on result from batch tests II. *Chem.Sci.*, 30,539-548.

**Saroj S. B. , Surendra N. D., Pradip R. , Gautam R. C. (2007)** « Chromium(VI) removal by calcined bauxite » *Biochemical Engineering Journal* 34 , 69–75.

**Stephen J.A. Quan G., Ronan M., Pauline A.J. (2003)** « Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu» *Bioresouce Technology* 88 143-152.

**Sun Q., Yang L. (2003)**, the adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peatresin particle. *Water Research* 37, 1535-1544.

**Stairs et Moore (1994) STAIRS D.B., MOORE J.A. (1994)** Flow characteristics of constructed wetlands: tracer studies of the hydraulic regime

**Saygideger S., O. Gulnaz, S. Istifli, N. Yucel,** Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni ions by *Lemna minor* L: Effect of physicochemical environment. *J. Hazardous. Mat.* 126 (2005), 96-104.

**Selomulya. C, V. Meeyoo, R Amal, 1994.** Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74(1994) 111-122.

**Sharma D.C, C.F. Forster, (1993).** Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat, *Water Res.* 27(1993) 1201-1208.

**Shmuhl R, H.M. Krieg, K. Kadirvelu, K. Keizer, (2001).** Adsorption of Cu (II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetic and equilibrium studies. *Water SA* 27 (1) (2001) 1-7.

**STEVENS D.K., BERTHOUEX P.M., CHAPMAN T.W. (1986)** The effect of tracer diffusion in biofilm on residence time distributions, *Water Research*, 20, n°3, p.369-375.

## ❁ T

**Trémillon B. (1965)** Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Edition Gauthier-Villars, Paris.

**Trambouze P, Van Lahdeghem H, Wanquier JP (1988):** Design, engineering, operation. Edition Technip, paris.

**Technique de l'ingénieur (2012)**, volume JB4, n°= J147, J3390 (1-20).

## ❁ U

**Urano.K and Tachikawa. (1991).** “process development for removal and recovery of phosphorus waste by a new adsorbent”. *Ind.Eng, Chem .RES* 30.1887-1899.

## ✿ V

**Vermeulen T et Douglas L. M** (1984) " Adsorption en ion exchange " *Perry's chemical engineerings handbook* , section 16, 6<sup>ème</sup> édition.

**Valérie J. V.** (1999) « Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum» *Thèses de Doctorat 1999 (Toulouse)*.

**Vennilamini. N, K. Kadervelu, Y. Samefina, S. Patabhi, 2005.** Utilisation of activated carbon prepared from industrial solid waste for the removal of Cr VI ions from synthetic and industrial effluent, *Adsorption. Sci. Technol.* 23(2) (2005) 145-160.

## ✿ W

**Weber J.R., Morris J.C. 1963.** Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, **89** (SA2), 31.

**Weber W.J.Jr, Voice T.C., Jodeliah A. 1983.** Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics. *Journal of American Water Works Association*, **75** (12), 612-619.

**Wen C.Y., Fan L.T. (1975)** Models for flow systems and chemical reactors, M. Dekker, New York, 570 p.

## ✿ X

**Xu Han, Yuk Shan Wong , Ming Hung Wong , Nora Fung Yee Tam, 2007.** Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata* .*Journal of Hazardous Materials* 146, 65–72.

## ✿ Y

**Yunus O. (2006)** « Kinetic of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot» *Journal of Hazardous Materials B* 137 1719-1728.

**Young et Young (1988 YOUNG H.W., YOUNG J.C. (1988)** Hydraulic characteristics of upflow anaerobic filters, *Journal of Environmental Engineering*, 114, n°3, p.621-638.

**ANNEXES**

## Annexe 1 : Détermination des propriétés physiques de la pelure d'oignon

### Calcul de la masse volumique réelle et apparente de la pelure d'oignon

La masse volumique de la particule  $\rho_{\text{oignon}}$  correspond à la masse de solide sec par unité de volume de particule. Expérimentalement, la valeur de  $\rho_{\text{oignon}}$  est estimée en utilisant un pycnomètre et en appliquant les relations 1 et 2, il est possible d'évaluer les masses volumiques réelle et apparente.

La masse volumique apparente correspond à un volume sédimenté d'une masse connue de la pelure d'oignon sèche.

#### a) La masse volumique réelle

$$\rho_{\text{pelure d'oignon}} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \frac{1}{\rho_{\text{méthanol}}}} \quad (1)$$

$$\rho_{\text{pelure d'oignon}} = 0,218 \text{ g/cm}^3.$$

$\rho_{\text{méthanol}} = 0,792 \text{ g/cm}^3$  à  $T = 22^\circ\text{C}$ , tiré de *Rignady J. (1996), Nomenclature des composés organiques. Constantes physico-chimiques, Tech. Ing. K2, p 250.*

$m_1$  : la masse du pycnomètre vide

$m_2$  : la masse du pycnomètre + une certaine quantité de la pelure d'oignon.

$m_3$  : la masse du pycnomètre + pelure d'oignon + le liquide (eau ou méthanol)

$m_4$  : la masse du pycnomètre rempli de liquide.

#### a) la masse volumique apparente

$$\rho_{\text{pelure d'oignon}} = 0,110 \text{ g/cm}^3.$$

$$\rho_{\text{pelure d'oignon}} = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \quad (2)$$

$m_1$  : la masse du pycnomètre vide.

$m_2$  : la masse du pycnomètre rempli de liquide- la masse du pycnomètre vide.

$m_3$  : la masse du pycnomètre + une certaine quantité de la pelure d'oignon.

---

## Annexe 2 : Caractérisation granulométrique par tamisage

### I. Etude en batch

*Tableau 1 : Granulométrie par tamisage.*

Ouverture du tamis ( $\mu\text{m}$ )	di ( $\mu\text{m}$ )	Refus (g)	% Refus	% Cumulé	100% Cumulé
1600	1600	2,65	7,1525	7,1525	92,8475
1250	1425	10,11	27,2874	34,4399	65,5601
1000	1125	6,2	16,7341	51,1741	48,8259
800	900	4,62	12,4696	63,6437	36,3563
500	650	8,4	22,6721	86,3158	13,6842
315	407,5	3,4	9,1768	95,4926	4,5074
200	257,5	1,67	4,5074	100,0000	0,0000

$d_{\text{moy}} : 1125 \mu\text{m}$

### II. Etude en dynamique

*Tableau 2 : Granulométrie par tamisage.*

Ouverture du tamis ( $\mu\text{m}$ )	di ( $\mu\text{m}$ )	Refus (g)	% Refus	% Cumulé	100% Cumulé
2000	2000	0,064	0,0663	0,0663	99,9337
1600	1800	1,43	1,4824	1,5487	98,4513
1250	1425	2,434	2,5231	4,0718	95,9282
1000	1125	4,611	4,7798	8,8516	91,1484
800	900	14,119	14,6359	23,4876	76,5124
630	715	14,379	14,9055	38,3930	61,6070
500	565	15,24	15,7980	54,1910	45,8090
400	450	9,455	9,8012	63,9922	36,0078
315	357,5	7,596	7,8741	71,8663	28,1337
250	282,5	5,478	5,6786	77,5449	22,4551
200	255	3,947	4,0915	81,6364	18,3636
160	210	3,668	3,8023	85,4387	14,5613
125	142,5	4,071	4,2201	89,6587	10,3413
100	112,5	1,602	1,6607	91,3194	8,6806
80	90	2,523	2,6154	93,9348	6,0652
63	71,5	2,039	2,1137	96,0484	3,9516
50	56,5	1,041	1,0791	97,1275	2,8725
40	45	1,545	1,6016	98,7291	1,2709
<40	<40	1,226	1,2709	100	0

Masse initiale : **100,456 g.**

Masse finale : **96,468 g.**

$$\text{Indice de classement} : S_0 = \sqrt{\frac{\Phi_3}{\Phi_1}} ; \Phi_3(75\%) ; \Phi_1(25\%)$$

$S_0 < 2,5$  : Très bien classé ;

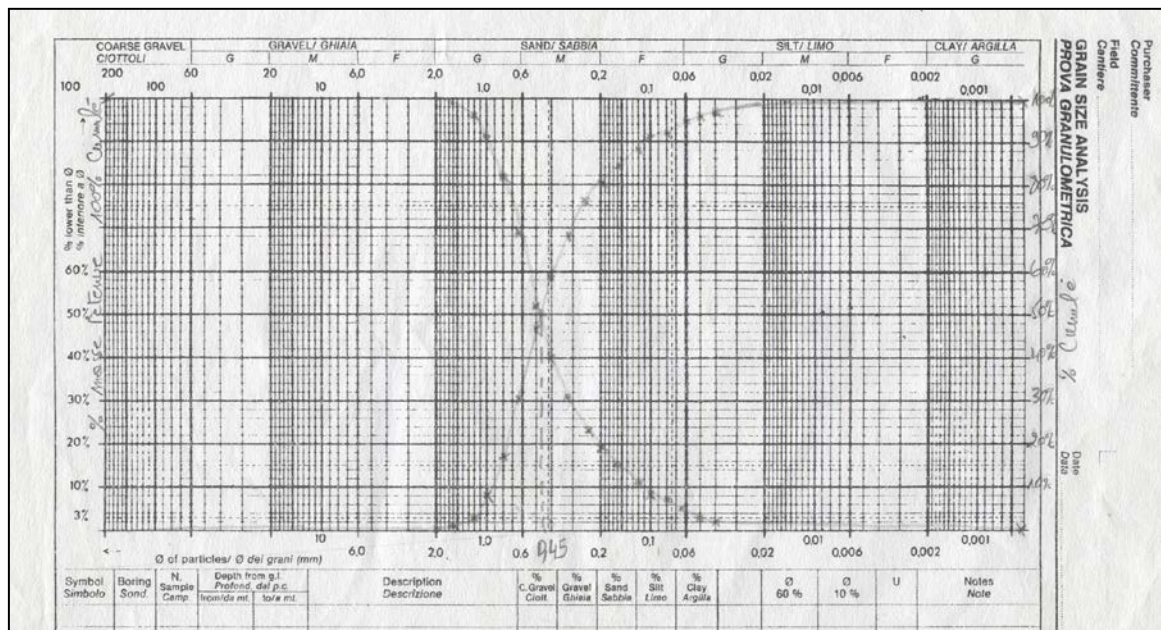
$2,5 < S_0 < 3,5$  : Normalement classé ;

$3,5 < S_0 < 4,5$  : Assez bien classé ;

$S_0 > 4,5$  : Mal classé.

$\Phi_3(75\%) = 0,3$  ;  $\Phi_1(25\%) = 0,29$  ;  $S_0 = 1,017$  (L'échantillon est très bien classé).

$d_{\text{moy}}$  de l'échantillon : **450  $\mu\text{m}$ .**



**Figure 1** : Détermination du diamètre moyen par granulométrie

---

### Annexe 3 : Protocole analytique pour le dosage de Cr (VI)

#### Dosage du chrome hexavalent

##### a) Principe

- Le chrome (VI) forme avec du diphenylcarbazide en solution acide, un complexe rouge violet qui sert au dosage photométrique.
- Le chrome (VI) doit être dosé aussi rapidement que possible après le prélèvement des échantillons.

##### b) Réactifs

- *Solution mère du chrome (VI)* : dissoudre **2,829g** de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans **1000mL** D'eau distille. 1L de cette solution contient 1000mg de chrome (VI).
- *Solution étalon du chrome (VI)* : compléter à 1000ml avec de l'eau bi distillée 5ml de la Solution mère de chrome (VI). 1L de cette solution contient 5mg de chrome (VI).
- *Solution de diphenylcarbazide* : dissoudre 0,25g de diphenylcarbazide ( $C_{13}H_{14}N_4O$ ) dans 100ml d'acétone. Conserver la solution dans un flacon en verre teinté à  $4C^0$ .
- *Solution d'acide sulfurique 6 N* : diluer à 100 ml avec de l'eau bi distillée, 16,65ml d'acide sulfurique (96% de pureté).
- *Solution de NaOH* à 5%.(5g dans 100ml).

##### c) Mode opératoire

- Dans une fiole jaugée bouchée de 50ml, introduire 2ml d'échantillon à analyser et neutraliser avec NaOH.
  - Acidifier avec 3 ml de  $H_2SO_4$  (6N).
  - Compléter jusqu'à 50 ml avec de l'eau bi distillée.
  - Mesurer l'absorbance à **540 nm**.
-

- Etablir parallèlement une courbe étalon en utilisant des quantités croissantes de la solution étalon de chrome (VI).

### Expression des résultats

La courbe d'étalonnage donne directement la teneur en chrome hexavalent exprimée en mg/L. La courbe d'étalonnage portant l'absorbance en fonction de la concentration en chrome est une droite qui passe par l'origine et qui indique que la loi de **Béer-Lambert** représentée par l'équation ci-dessous est vérifiée.

$$A = \xi.L.C$$

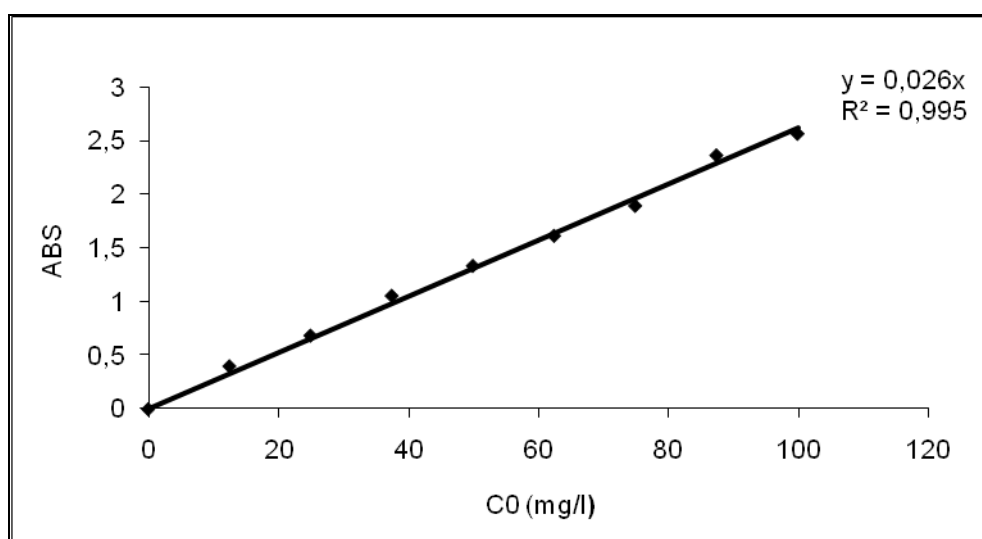
Avec :

A : absorbance, elle est égale au logarithme du rapport de l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident sur l'intensité du faisceau lumineux émergent.

C : concentration du corps absorbant dans la solution (mg/L).

L : épaisseur de la cuve, la cuve utilisée a un centimètre d'épaisseur.

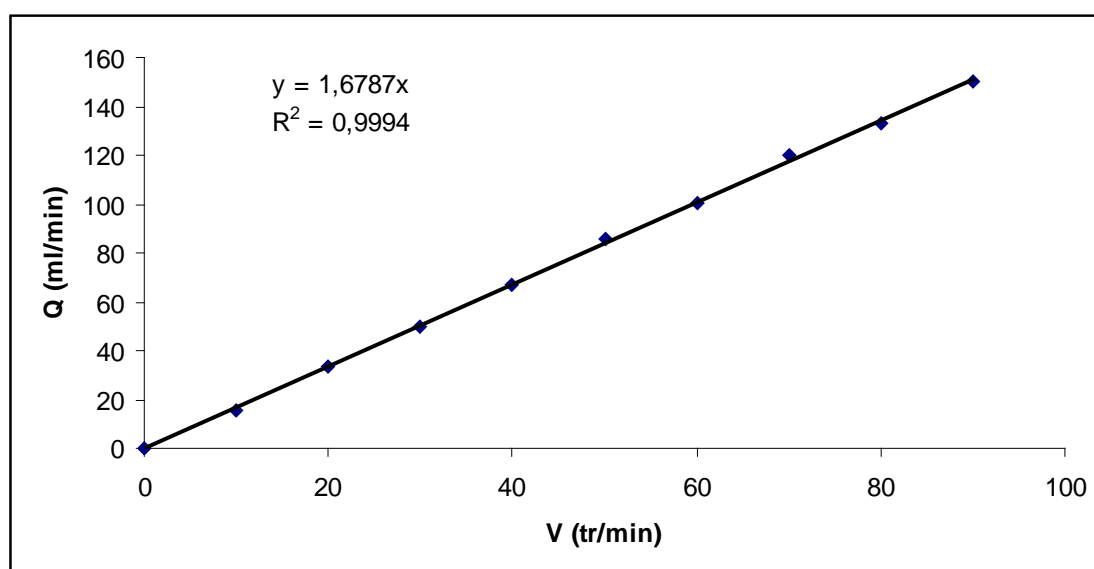
$\xi$  : Coefficient d'extinction molaire. Sa valeur est fonction de la température, de la nature du colorant, de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'espèce considérée dans solvant donné. Le spectre photomètre utilise est de marque **Jenwy** et de type **UV visible**.



**Figure 2** : Courbe d'étalonnage pour le dosage du chrome.

**Annexe 4 : Courbe d'étalonnage pour la pompe péristaltique***Tableau 3 : Variation de la vitesse rotatoire en fonction du débit d'alimentation.*

<i>V (tr/min)</i>	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
<i>Q (ml/min)</i>	0	15,79	33,33	50	66,66	85,71	100	120	133,33	150

*Figure 3 : Courbe d'étalonnage pour la pompe péristaltique.*

---

**Annexe 5 : Traitement de la pelure d'oignon.**
**Tableau 4 : Traitement à froid avec différents acides.**

<b>HNO<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub></b>
-Lavage avec de l'eau distillée -Lavage avec de l'acide HNO <sub>3</sub> (0,1N) -lavage avec Na OH (0,1N) - lavage avec de l'eau distillée plusieurs fois -Séchage à l'étuve à 105°C Pendant 2h	-Lavage à l'eau distillée -Lavage avec Na OH (0,1N) -Lavage avec l'acide H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> (0,1N) - Lavage avec de l'eau distillée plusieurs fois. - Séchage à l'étuve à 105°C Pendant 2h	-Lavage avec de l'eau distillée -Lavage avec Na OH (0,1N) -puis avec l'acide H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0,1N) - Lavage avec de l'eau distillée plusieurs fois. -Séchage à l'étuve à 105°C pendant 2h

---